

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques RAVATIN

Licencié Es Sciences
Ingénieur E. S. C. I. L.

1^{re} THESE. — ETUDE DE SYSTEMES QUANTIQUES PAR L'EMPLOI DE GRAPHS. APPLICATIONS A LA METHODE DE LA MESOMERIE ET THEORIES DE PERTURBATIONS ASSOCIEES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

SOUTENUES LE 13 NOVEMBRE 1965 DEVANT LES COMMISSIONS D'EXAMEN

MM. G. MESNARD

Président

G. DEJARDIN

J.P. MERLIN

P. DEPOMMIER (*Invité*)

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553427_0030

THESES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques RAVATIN

Licencié Es Sciences
Ingénieur E. S. C. I. L.

1^{re} THESE. — ETUDE DE SYSTEMES QUANTIQUES PAR L'EMPLOI DE GRAPHERS. APPLICATIONS A LA METHODE DE LA MESOMERIE ET THEORIES DE PERTURBATIONS ASSOCIEES.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

SOUTENUES LE 13 NOVEMBRE 1965 DEVANT LES COMMISSIONS D'EXAMEN

MM. G. MESNARD

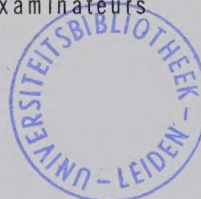
Président

G. DEJARDIN

J.P. MERLIN

P. DEPOMMIER (*Invité*)

Examineurs



UNIVERSITE DE LYON
★
FACULTE DES SCIENCES
★

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON
MOUSSA
GAUTHIER Henri

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. LOCQUIN
de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

MM. JAFFARD
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESEURS

MM. MESNARD
BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie - Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie - Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire

MM. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathémati- ques de la Physique
DE PRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expéri- mentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
M. GEVIN	Géologie générale

MM. PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique

MM. FEUVERAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

★

★

★

A Monsieur Depommier

Témoignage de ma gratitude

A ma famille.

ETUDE DE SYSTEMES QUANTIQUES PAR L'EMPLOI DE GRAPHS.
APPLICATIONS A LA METHODE DE LA MESOMERIE
ET THEORIES DE PERTURBATIONS ASSOCIEES

Mes sentiments de respectueuse reconnaissance vont d'abord à Monsieur le Professeur G. Déjardin, Membre Correspondant de l'Institut, qui a bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse. Je le prie de bien vouloir agréer l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. Mesnard, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et m'a confié ce sujet de thèse, tout en acceptant de diriger mes recherches. C'est dire l'importance et l'efficacité de l'aide que sa direction m'a apportée et je saurais trop lui en exprimer ici ma sincère reconnaissance.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur Merlin de bien vouloir manifester l'intérêt qu'il portait à mon travail en participant à la rédaction finale du mémoire.

Monsieur le Professeur Depommier, de la Faculté des Sciences de Grenoble, a bien voulu s'intéresser à ce travail, je le remercie vivement de ses nombreuses suggestions qui m'ont été fort utiles.

Je prie Monsieur le Professeur Uzan de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur Balayn pour l'aide qu'il m'a apportée dans l'exécution et la vérification des calculs.

INTRODUCTION

Le but de ce travail est de mettre les éléments de problèmes quantiques, sous la forme de figures géométriques et de leur associer des lois récurrentes. Ceci correspond à l'introduction de graphes (1). Les graphes seront de deux types, suivant qu'ils se rapportent :

- soit aux figures, auquel cas ils seront dits statiques,
- soit aux lois, auquel cas ils seront dits dynamiques.

Les graphes statiques permettent la comparaison d'éléments. Nous montrons que l'emploi de la méthode de la mésomérie peut être ainsi rendu d'un emploi plus aisé.

Les graphes dynamiques permettent, en même temps qu'une comparaison, une classification des éléments et la transformation d'un ou plusieurs éléments en un autre élément. Un formalisme sera développé sur ces graphes. Ils peuvent s'identifier à des opérateurs agissant sur des tableaux d'éléments. Des opérations entre ceux-ci et ceux-là sont définies.

A l'aide de ces nouveaux graphes, on revient sur certains aspects de la mésomérie, qui devient alors applicable à des systèmes très complexes.

On développe et applique ensuite à ce formalisme des méthodes de perturbations et perturbations-variations. Ces dernières peuvent intervenir dans le formalisme habituel de la Physique Quantique (théorie des champs, interactions nucléaires, chimie théorique, spectres R.M.N. etc...). Dans ce cas elles donnent des résultats très intéressants dans les calculs de niveaux énergétiques et d'états de systèmes à interactions multiples.

EXTENSION DES POSSIBILITES D'APPLICATION PRATIQUE DE LA METHODE DE LA MESOMETRIE PAR L'EMPLOI DES GRAPHS

A - GENERALITES

I - INTRODUCTION

La méthode de la mésomérie (2), appliquée à l'étude des molécules, fait intervenir un certain nombre de formes mésomères à partir desquelles on détermine les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie par la méthode variationnelle classique sous la forme de Rayleigh-Ritz. Son application devient rapidement impraticable dès que l'on ne considère pas les molécules simples. Diverses tentatives ont été faites pour en faciliter l'application ; on est conduit à des méthodes dans lesquelles on introduit souvent de grossières simplifications ou dont l'emploi n'est pas général (3). Ces méthodes font d'ailleurs souvent appel à des procédés graphiques.

Nous nous proposons de présenter un ensemble de techniques de graphes (1) permettant, sans simplifications excessives, d'aborder tous les cas. On peut citer dans le même ordre d'idées les travaux de Samuel (4), bien qu'ils ne portent pas sur l'étude des molécules. Nous illustrerons la méthode en raisonnant sur les électrons de molécules dérivant du benzène.

2 - FONCTIONS D'ESPACE ET DE SPIN

Pour la théorie même de la mésomérie nous renvoyons aux nombreux ouvrages traitant de cette question : (3) et (5).

Les formes mésomères (covalentes et ioniques) associées à une molécule donnée seront représentées par les chiffres romains I, II, III, ... Les fonctions d'onde associées étant notées $| I \rangle$, $| II \rangle$, $| III \rangle$... (notation de Dirac) la fonction d'onde $| \Phi \rangle$ de la molécule sera prise sous la forme

$$| \Phi \rangle = C_I | I \rangle + C_{II} | II \rangle + C_{III} | III \rangle$$

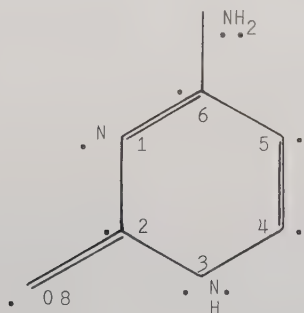
Une fonction telle que $| K \rangle$ peut être obtenue (6) à partir du produit direct d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin, en faisant agir l'opérateur

d'antisymétrie A :

$$|K\rangle = A (|K\rangle_e |K\rangle_s)$$

$|K\rangle_e$ et $|K\rangle_s$ sont elles-mêmes obtenues respectivement à partir d'orbitales atomiques d'espace et de fonctions de spin à 1 électron.

Nous désignerons les orbitales atomiques par des chiffres arabes caractérisant en principe les atomes auxquels elles se rapportent, affectés d'un exposant



caractérisant l'électron associé. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 1 une forme mésomère covalente de la cytosine avec les numéros des sites atomiques et la représentation des 10 électrons qu'il faut faire intervenir. On a :

$$|I\rangle_e = | 1^1 2^2 3^3 4^4 5^5 6^6 7^7 8^8 7^9 3^{10} \rangle$$

Nous supposerons toujours les orbitales atomiques normées.

En ce qui concerne $|K\rangle_s$, nous introduirons pour chaque électron les 2 formes de spin possibles normées α et β . Les électrons interviennent par paires; il n'y a pas lieu de distinguer les paires formant une liaison et celles qui donnent un doublet libre (6). Dans les 2 cas, deux électrons associés i et j conduisent à la fonction de spin normée globale $|\frac{\alpha^i \beta^j - \beta^i \alpha^j}{\sqrt{2}}\rangle$. On obtient $|K\rangle_s$ et faisant le produit direct des fonctions de spin correspondant aux diverses paires.

Ainsi, dans le cas de la forme mésomère de la cytosine représentée sur la figure 1, on a :

$$|I\rangle_s = | \frac{\alpha^1 \beta^6 - \beta^1 \alpha^6}{\sqrt{2}} \frac{\alpha^2 \beta^8 - \beta^2 \alpha^8}{\sqrt{2}} \frac{\alpha^4 \beta^5 - \beta^4 \alpha^5}{\sqrt{2}} \frac{\alpha^7 \beta^9 - \beta^7 \alpha^9}{\sqrt{2}} \frac{\alpha^3 \beta^{10} - \beta^3 \alpha^{10}}{\sqrt{2}} \rangle$$

3 - DETERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE ET DES NIVEAUX D'ENERGIE

Les coefficients C_K de l'expression de la fonction d'onde approchée (2) sont obtenus par la méthode variationnelle, qui conduit à la résolution d'un système linéaire et pour l'énergie E , à un déterminant séculaire qui s'écrit :

$$| H_{KL} - E S_{KL} | = 0$$

avec :

$$H_{KL} = \langle K | H | L \rangle$$

et :

$$S_{KL} = \langle K | L \rangle$$

H est l'hamiltonien du système

$$H = \sum_i f(i) + \sum_{i < j} g(i, j) \quad f(i) \text{ est un terme mono-électro-}$$

nique et $g(i, j)$ un terme di-électronique.

On montre (6) que $H_{KL} = \sum_P u_{KL}(P) H(P)$

et $S_{KL} = \sum_P u_{KL}(P) \Delta(P)$

avec $u_{KL}(P) = \eta_P \langle PK | L \rangle_S$

et $H(P) = \langle PK | H | L \rangle_e$

$\Delta(P) = \langle PK | L \rangle_e$

P désignant une perturbation électronique et η étant égal à + 1 ou - 1 suivant que la permutation P est paire ou impaire. La détermination de η_P ne présente pas de difficulté. Nous avons donc finalement à calculer :

$$\langle PK | L \rangle_S ; \langle PK | H | L \rangle_e ; \langle PK | L \rangle_e$$

C'est pour cette détermination que nous avons introduit des graphes.

Remarque 1 - P peut agir aussi bien sur un "ket" que sur un "bra" ; aussi nous pouvons écrire :

$$u_{KL}(P) = \eta_P \langle K | P | L \rangle_S$$

Remarque 2 - Rappelons que H est hermitique et que P et H commutent. Il en résulte que $\langle K | L \rangle_e = \langle L | K \rangle_e$ et on en tire que les éléments de matrice $\langle K | PH | K \rangle_e$ sont réels et que $\langle K | H | L \rangle = \langle L | H | K \rangle$

B - GRAPHES DE SPIN

I - CONSTRUCTION DU GRAPHE

A un coefficient numérique simple près, le calcul de $u_{KL}(P)$ se ramène au calcul du produit scalaire :

$$U = \langle (\alpha^i \beta^j - \beta^i \alpha^j) (\alpha^{i'} \beta^{j'} - \beta^{i'} \alpha^{j'}) \dots | (\alpha^1 \beta^2 - \beta^1 \alpha^2) (\alpha^3 \beta^4 - \beta^3 \alpha^4) \dots \rangle$$

où les i et j sont tous différents et forment l'ensemble des premiers entiers. On

a en effet pour un total de 2n électrons : $u_{KL}(P) = \frac{\eta_P}{2^n} U$

En vue de déterminer U , nous formons un graphe correspondant à partir de la figure 2. Les lignes (horizontales) correspondent à des "bra" et les colonnes (verticales) à des "ket". Leur ensemble sera le support du graphe.

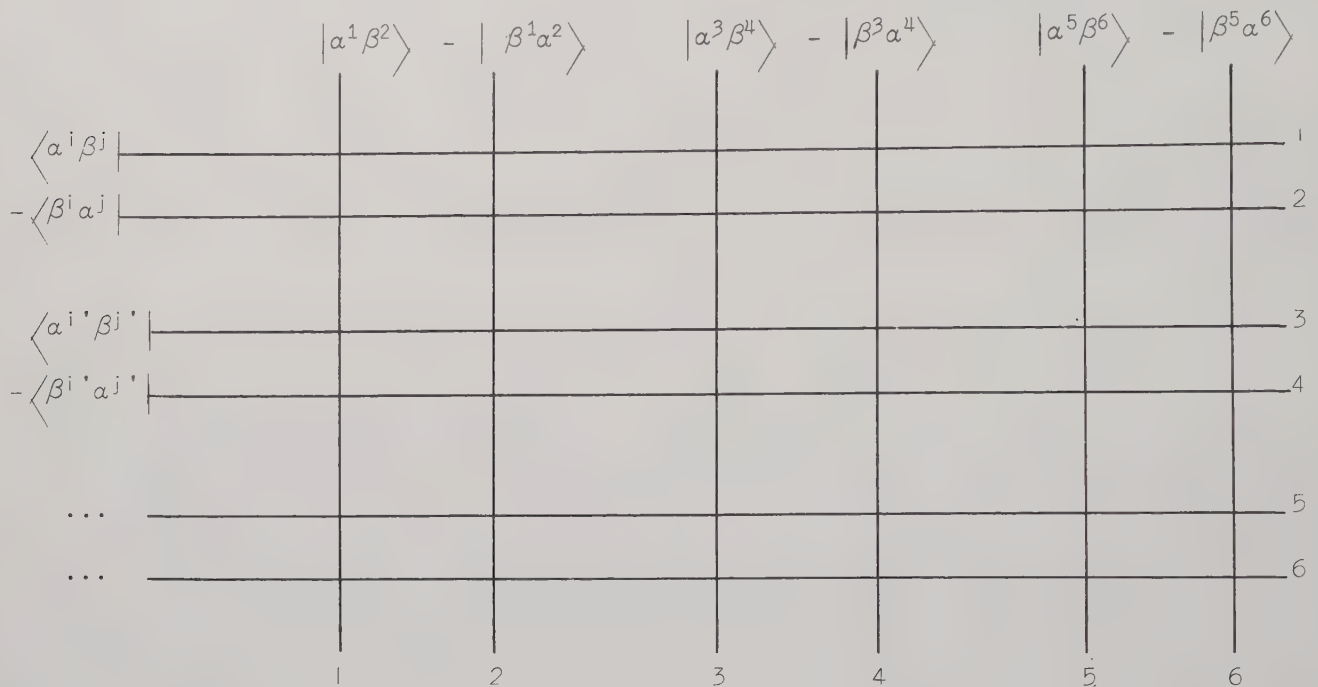


figure 2

A chaque point d'intersection d'une ligne et d'une colonne sera associé le produit scalaire simple correspondant, égal à ± 1 ou 0 ; on entourera d'un rond (zéro) les points correspondant aux produits scalaires nuls. Il est commode d'associer les 2 lignes telles que $|\alpha^i \beta^j\rangle$ et $|\beta^i \alpha^j\rangle$, qui formeront une "bande"; il y a de même des bandes verticales. L'intersection de 2 bandes, l'une horizontale, l'autre verticale, est, par construction un carré. Les lignes et les colonnes sont numérotées de 1 à $2n$.

2 - PROPRIETES DES GRAPHES DE SPIN

Nous nous proposons de préciser les positions des zéros. Pour cela on utilisera les théorèmes et remarques suivants :

Remarque : Par construction du graphe, nous voyons que

si on trouve $\langle \alpha^i \beta^j |$ à la $p^{\text{ième}}$ ligne
 et $\langle \alpha^{i'} \beta^{j'} |$ à la $q^{\text{ième}}$ ligne

alors $i' \neq i$ et j

et $j' \neq i$ et j

Il en est de même pour l'ensemble des "ket".

Théorème 1-1 : Si le sommet d'un carré est occupé par un zéro, il en est de même du sommet diagonalement opposé. On dira dans la suite qu'ils forment un couple de zéros.

Supposons que le zéro soit le terme $\langle a^m \beta^n | a^p \beta^m \rangle$
 au sommet diagonalement opposé nous avons $\langle \beta^m a^n | \beta^p a^m \rangle$ qui est nul.

Théorème 1-2 : Un carré ne peut avoir plus d'un couple de zéros.

Considérons en effet le carré de la figure 3 possédant un couple de zéros.

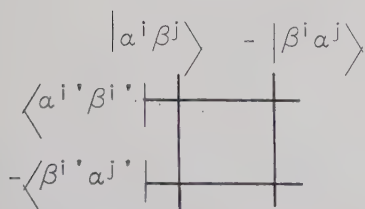


Figure 3

Et supposons $j' \neq i$
 et $i' \neq j$ on aura $i' = i$

L'existence d'un deuxième couple de zéros implique $i' = i = j'$, ce qui d'après la remarque est impossible.

Théorème 1-3 : Dans une même bande verticale, nous ne pourrions avoir au maximum que 2 couples de zéros. D'après le théorème 1-2, chaque couple appartient à des bandes horizontales différentes.

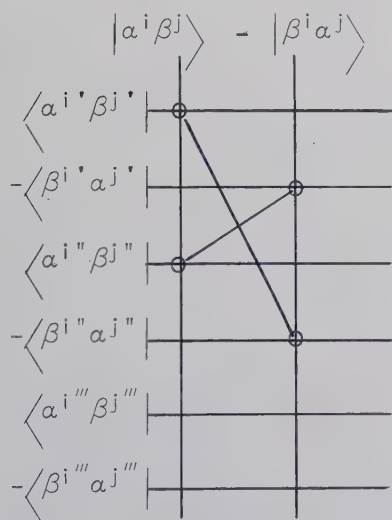


Figure 4

Posons en effet $i' = j$ par hypothèse et $j'' = i$, alors $j'' \neq i$, alors $j'' \neq j$. Il est impossible d'avoir $i''' = i$ ou j , d'après la remarque I - 1.

En joignant les zéros appartenant à des colonnes différentes on aura construit complètement le graphe. Les segments de liaison seront les arêtes, d'après la définition de Berge (1).

3 - CALCUL DU PRODUIT SCALAIRE U

Il se décompose en une somme de produits obtenus en prenant l'un des deux termes de chaque parenthèse. Soit g un de ces produits.

Sur la figure 2, on prendra donc une ligne de chaque bande horizontale et une colonne de chaque bande verticale.

Cet ensemble de lignes et colonnes s'écrira respectivement

$$(a, b, \dots, p, q, \dots) \quad (a', b', \dots, p', q', \dots)$$

$$\text{avec} \quad \begin{aligned} a &= 1 \text{ ou } 2 \\ b &= 3 \text{ ou } 4 \end{aligned} \quad \begin{aligned} a' &= 1 \text{ ou } 2 \\ b' &= 3 \text{ ou } 4 \end{aligned}$$

D'après la remarque 1-1 la correspondance entre "bra" et ligne est biunivoque (de même pour "ket" et colonne). Au lieu d'écrire le produit scalaire correspondant, formé avec les vecteurs portés par les lignes et colonnes ci-dessus, on pourra considérer le couple C :

$$(a, b, \dots, p, q, \dots) \rightarrow (a', b', \dots, p', q', \dots)$$

Théorème II-1 : Si dans la colonne i' un seul zéro est porté par les lignes $(a, b, \dots, p, q, \dots)$ alors le produit scalaire correspondant à C est nul.

Ceci se voit en regardant le mode de construction du graphe.

Théorème II-2 : Soit C' le couple obtenu en remplaçant dans C la colonne m' par $m' \pm 1$ (m' et $m' \pm 1$ appartenant à la même bande verticale), si la bande $(m', m' \pm 1)$ ne comporte qu'un seul couple de zéros et que les autres zéros du graphe n'appartiennent pas aux intersections des lignes de C avec les colonnes de C' (auxquelles on enlève m' et $m' \pm 1$) alors il est impossible que les produits scalaires correspondant à C et C' s'annulent simultanément.

En effet, ceci entraînera l'existence de 2 zéros sur le même côté d'un carré, ce qui est impossible d'après le théorème 1-1.

Théorème II-3 : Si p et q appartiennent à une même arête d'un sous-graphe tel que :

$$(\dots, p, q, \dots) \rightarrow (i', j', \dots, k', l', \dots),$$

le produit scalaire correspondant est nul, quels que soient les éléments de la parenthèse de droite.

En effet p et q appartenant à la même bande verticale, p sera sur la k' ème colonne et q sur la $(k' \pm 1)$ ème. Les produits scalaires correspondant aux deux couples

$$\begin{aligned} (\dots, p, q, \dots) &\rightarrow (\dots, k', \dots) \\ (\dots, p, q, \dots) &\rightarrow (\dots, k' \pm 1, \dots) \end{aligned}$$

sont donc nuls d'après le théorème II-1.

Théorème II-4 : Dans l'ensemble des couples C à produits scalaires différents de zéro, considérons les deux sous-ensembles :

$$\begin{aligned} (1, \dots,) &\rightarrow (.) \\ \text{et} \quad (2, \dots,) &\rightarrow (.) \end{aligned}$$

On peut faire une correspondance biunivoque entre ces deux sous-ensembles.

Si on considère les produits scalaires nuls ou non, ceci est évident.

Mais on peut créer une correspondance biunivoque entre les produits scalaires nuls du premier ensemble et des produits scalaires nuls du second ensemble d'après le théorème 1-3 ce qui démontre le théorème II-4.

Propriétés : Celles-ci se démontrent à partir des théorèmes précédents.

- 1ère - Tous les produits scalaires qui ne sont pas nuls sont tous égaux. Leur valeur est soit $+\frac{1}{2^P}$ soit $-\frac{1}{2^P}$, si P est le nombre de bandes verticales.
- 2ème - Le signe d'un produit scalaire est donné par la règle suivante : soit N le nombre de chiffres pairs trouvés dans les 2 parenthèses d'un couple C : le signe est $(-1)^N$.
- 3ème - L'échange de 2 bandes verticales ne change pas le produit scalaire.
- 4ème - L'échange de 2 colonnes d'une même bande change le produit scalaire en son opposé.

4 - EXEMPLE

Considérons les 2 formes mésomères I et II (fig. 5) des molécules ayant le squelette du benzène (II est une forme ionique possédant deux doublets). Nous nous proposons de calculer $u_{II-I}(P)$ pour la permutation indiquée sur la figure. Le graphe de spin est donné par la figure 5. On y a placé aisément les zéros appliquant les théorèmes et propriétés précédents.

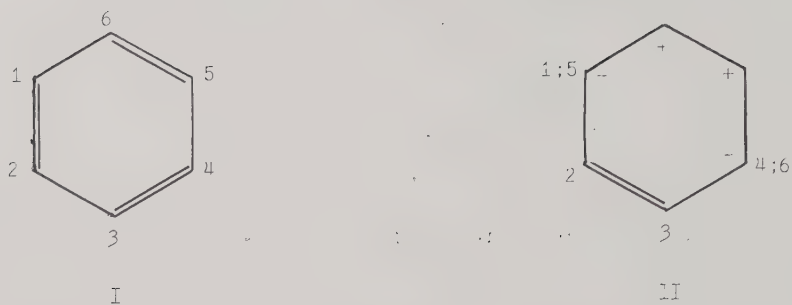


Figure 5

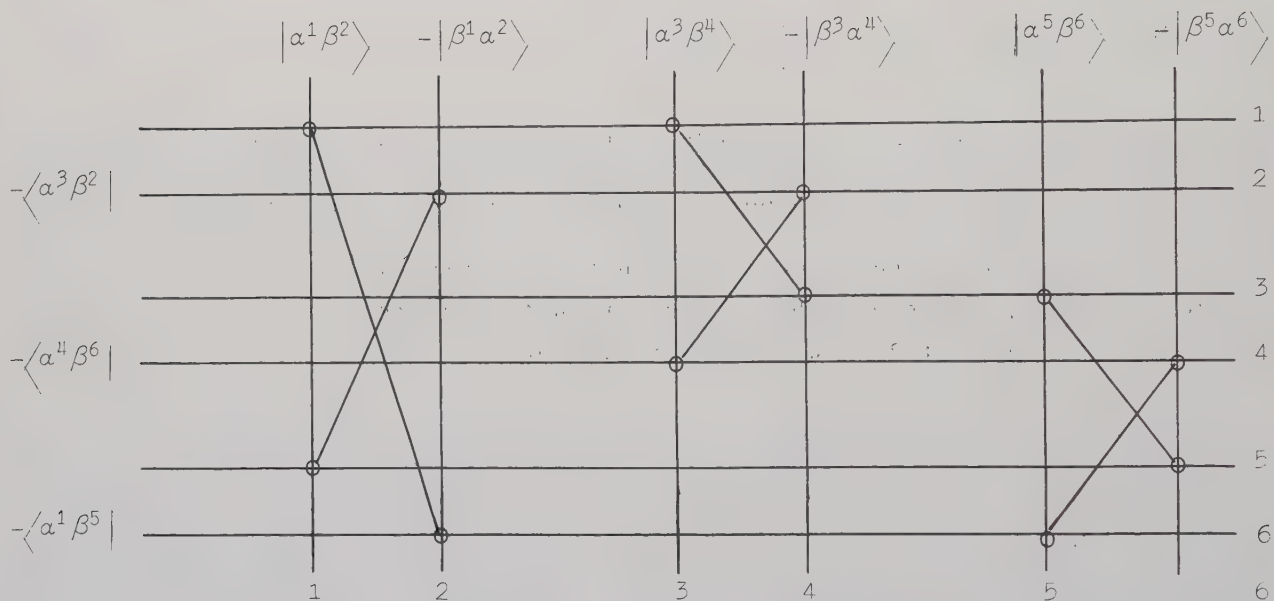


Figure 6

Il suffit de porter un "bra" sur deux et de rechercher dans les "ket" les fonctions que l'on trouve dans ce "bra".

On porte les zéros alors sur la ligne précédente et on applique les théorèmes.

On voit que les couples C contenant des lignes 1,6 ; 1,3 ; 3,6 ; 4,5, ont des produits scalaires nuls.

Il y a un C pour lequel $g \neq 0$: c'est (1, 4, 5) $\rightarrow$ (2, 4, 5).

Il est égal à -1 d'après les propriétés 1-2-3-4. Il lui en correspond un autre

$$\text{et } U(P) = \pm \frac{1}{4}$$

5 - RECHERCHE DES PERMUTATIONS CONDUISANT A LA MEME VALEUR DE $u_{KL}(P)$

Soit un cercle que nous divisons en $2n$ parties égales numérotées de 1 à $2n$. Le cercle sera le support d'un graphe. Nous y figurons la forme $\left| L \right\rangle_S$ en reliant par un trait pointillé les points représentatifs des électrons appariés dans une liaison ou un doublet de $\left| L \right\rangle_S$. Nous opérons de même pour $\left| K \right\rangle_S$ mais en utilisant des traits pleins.

On obtient un nouveau graphe qui possède des propriétés intéressantes et que l'on pourrait utiliser pour la détermination de $u_{KL}(P)$. Cette représentation est surtout commode pour trouver des permutations conduisant à la même valeur de $u_{KL}(P)$, en tirant notamment parti des théorèmes suivants, démontrés à partir des remarques 1 et 2.

Théorème III-1 : Deux graphes qui se correspondent par rotation conduisent à la même valeur de u ; ils seront dits équivalents.

Théorème III-2 : La permutation de deux électrons appartenant à un doublet ne modifie pas u ; il en est de même lorsqu'on permute deux électrons d'une liaison (6)

Deux graphes tels que ceux représentés sur la figure 7 sont équivalents.

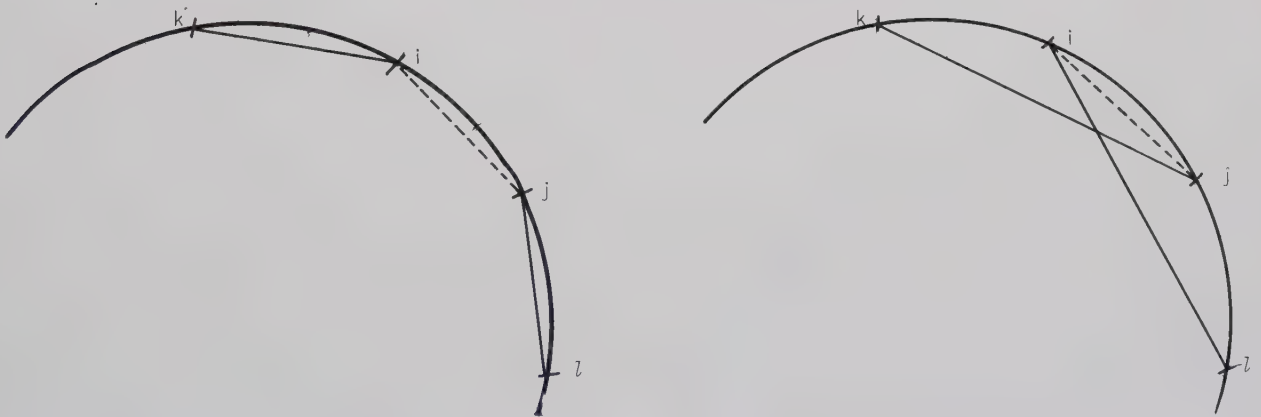


Figure 7

On voit sur la figure 7, que pour faire une permutation $P(i, j)$, au lieu de changer i et j de place il revient au même de changer les extrémités des traits pleins, ce qui est beaucoup plus pratique.

Des propriétés de ces graphes seront reprises plus loin. En particulier nous montrerons qu'un support divisé en $n + 2$ parties égales permet d'obtenir un graphe équivalent à un graphe de support divisé en n parties égales.

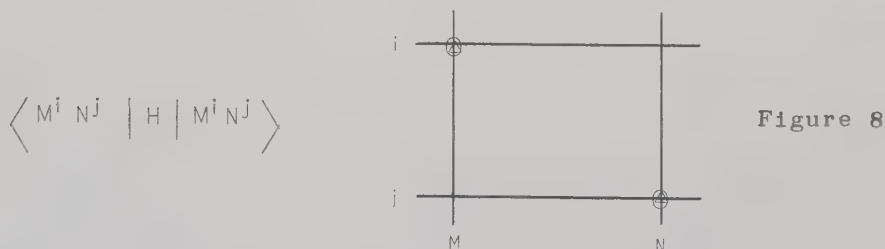
C - GRAPHES D'ESPACE

I - CONSTRUCTION

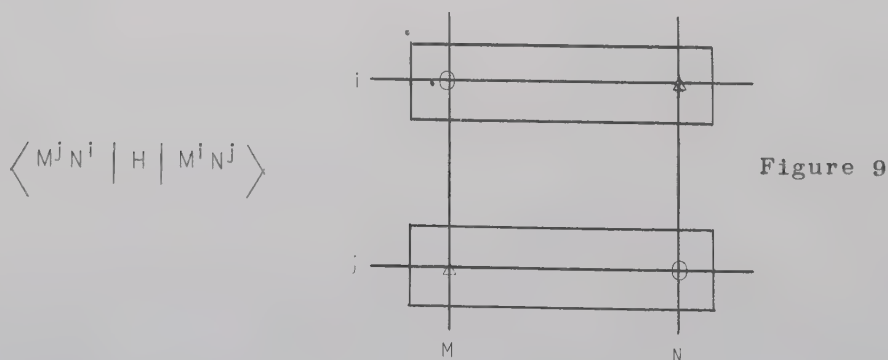
Raisonnons sur le calcul de $\langle K | PH | L \rangle_e$.

On envisage comme support du graphe un ensemble de lignes et colonnes équidistantes numérotées telles qu'à chaque colonne corresponde une fonction d'onde et à chaque ligne un électron. L'intersection d'une ligne et d'une colonne caractérise une fonction d'onde donnée d'un électron déterminé. On distinguera par ailleurs les "ket" représentés par des cercles et les "bra" représentés par des triangles. On pourra garder les cercles fixes et déplacer les triangles sur les colonnes, d'après les remarques 1 et 2, lorsqu'on permute les électrons. Il y a un cercle et un triangle par ligne, qui peuvent être superposés ou non ; dans ce dernier cas, on entoure l'ensemble d'un rectangle.

Ainsi, en prenant les fonctions d'onde M et N, le sous-graphe de la figure 8 représente



et le sous-graphe de la figure 9



2 - EMPLOI

Le graphe permet d'expliciter $\langle K | PH | L \rangle_e$ et de déterminer les diverses permutations conduisant à une valeur différente de zéro. Nous envisagerons d'abord un cas particulier important.

Cas où les orbitales sont orthogonales : L'orthogonalité est souvent considérée comme une approximation plus ou moins acceptable. Mais on peut considérer ce cas comme général dans la mesure où il est toujours possible de rendre orthogonales un ensemble d'orbitales à l'aide de procédés classiques de Schmidt ou de Löwdin (6 p.138 et 7).

Dans le graphe il ne peut y avoir plus de 2 rectangles car les opérateurs sont au maximum diélectroniques, H est en effet de la forme :

$$H = \sum_i f(i) + \sum_{ij} g(i,j)$$

Dans ces conditions, on explicite aisément les $\langle K | PH | L \rangle_e$ et on passe facilement en revue toutes les permutations à retenir.

Prenons comme exemple les formes I (déjà vue) et III (fig. 10) des molécules ayant le squelette du benzène, avec, pour la forme III, la permutation indiquée par la figure. On trace immédiatement le graphe de la figure 11 et l'on voit que :

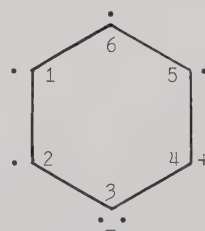


Figure 10

$$e \langle III | PH | I \rangle_e = \langle 3^4 | f(4) | 4^4 \rangle + \sum_i e \langle i^1 3^4 | g(4,i) | i^1 4^4 \rangle_e$$

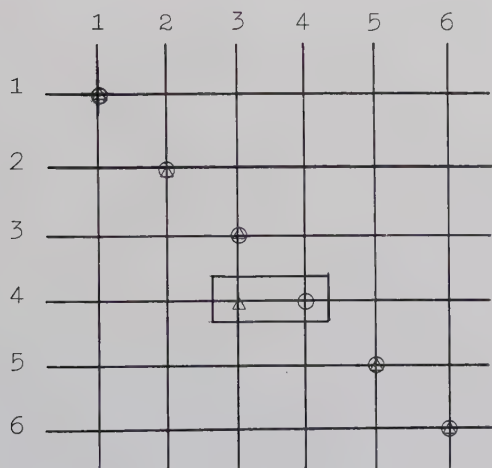


Figure 11

En ce qui concerne les autres permutations possibles on trouve facilement que, par rapport à la permutation choisie comme exemple, les seuls autres cas à considérer font intervenir la permutation de l'électron 4 avec un autre électron (dans le cas particulier de la permutation avec l'électron 3 rien n'est changé).

Signalons que les sous-graphes de la figure 12 sont absolument identiques car ceci revient à changer le numéro des électrons considérés.

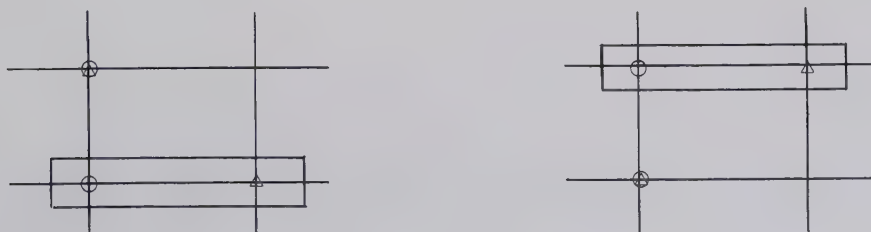


Figure 12

Considérons comme nouvel exemple les formes ioniques I et II de la cytosine (fig. 13) ; les chiffres correspondent aux électrons.

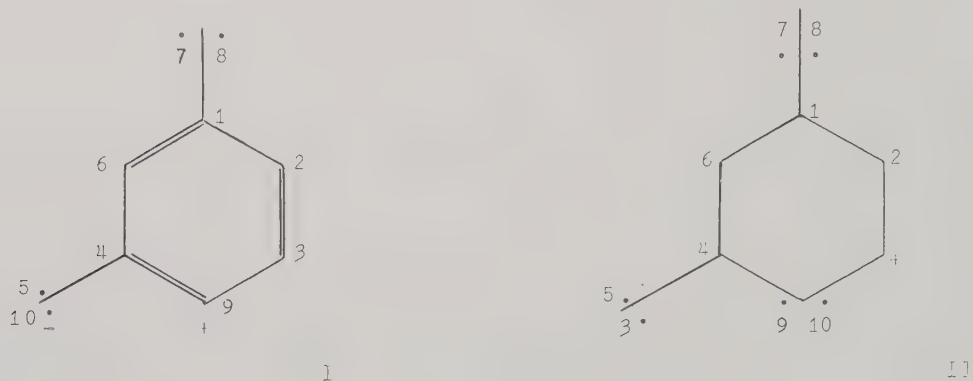


Figure 13

On a :

$$|I\rangle = |2^2 3^3 6^6 1^1 8^9 4^4 7^7 7^8 5^5 5^{10}\rangle$$

$$|II\rangle = |1^1 2^2 4^4 6^6 5^5 5^3 7^7 7^8 8^9 8^{10}\rangle$$

Les graphes correspondants sont donnés par les figures 14 et 15.

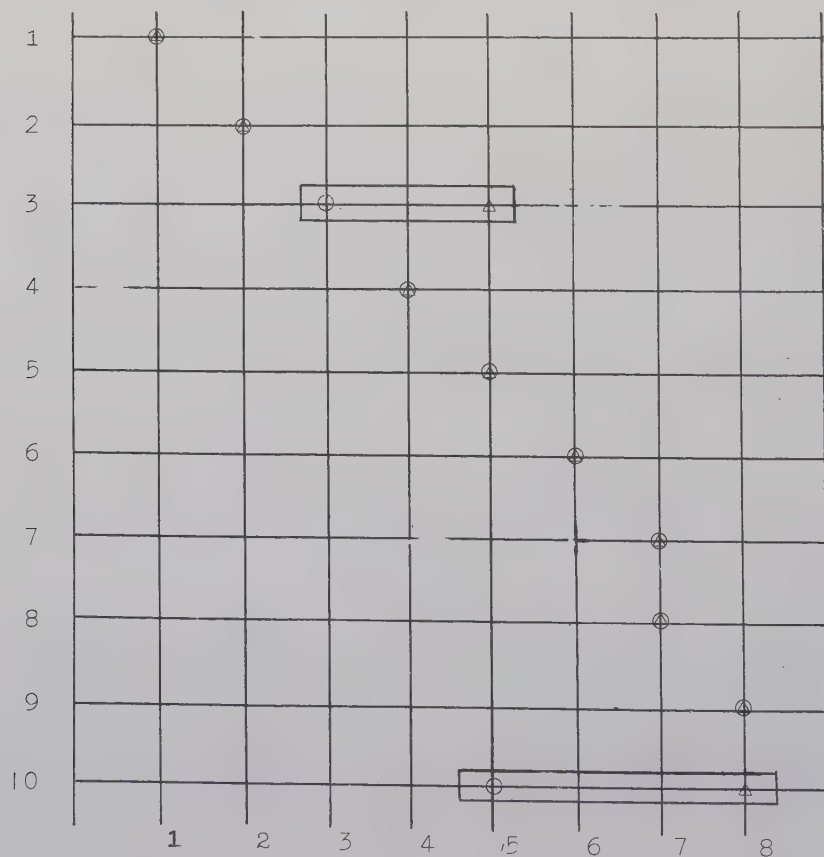


Figure 14

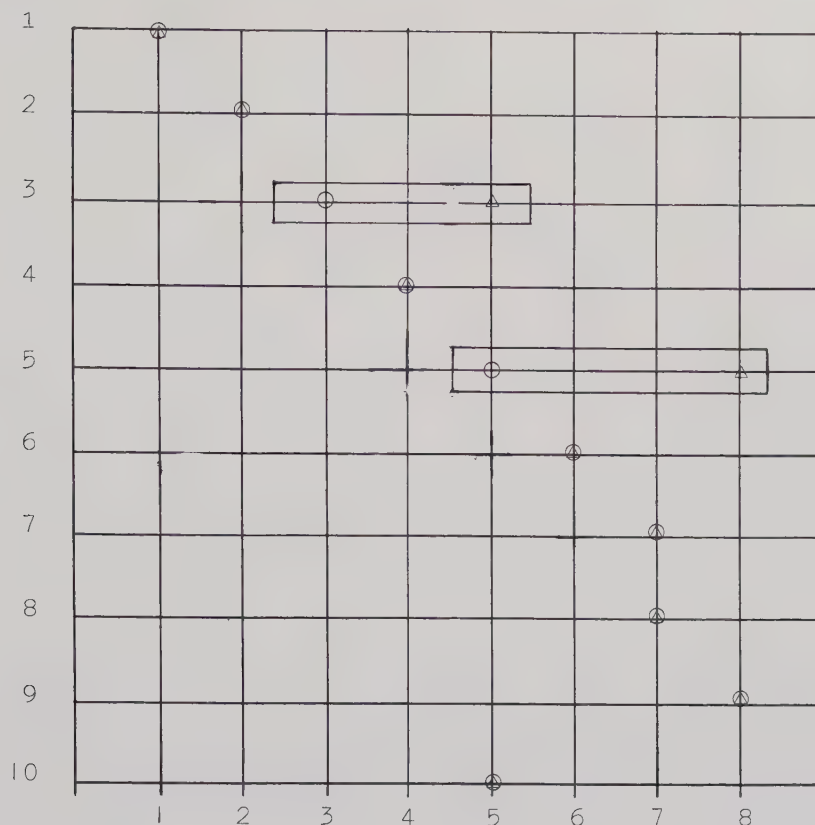


Figure 15

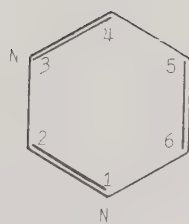
Cas général : Dans le cas où les orbitales ne sont pas orthogonales, le problème est beaucoup plus compliqué, mais l'emploi du graphe est avantageux. Par exemple dans le cas où la non-orthogonalité n'est admise qu'entre fonctions d'onde associées à des atomes immédiatement voisins, la représentation graphique est commode parce qu'elle met en évidence le voisinage. Naturellement les graphes d'espace peuvent posséder plus de deux rectangles sans que cela annule le produit scalaire.

D - APPLICATIONS

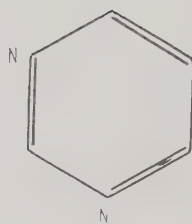
I - PROBLEME DES SYMETRIES ; EXEMPLE DE LA PYRIMIDINE

Si la molécule possède un plan de symétrie, chaque forme mésomère ne possède pas en général ce caractère de symétrie, mais on peut passer d'une forme à l'autre, par l'action d'un opérateur R tel que $R = R_e \cdot R_s$; R_e et R_s agissant respectivement sur les fonctions d'espace et les fonctions de spin.

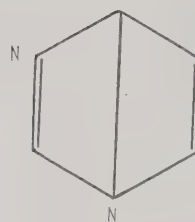
Considérons, pour la pyrimidine, les 11 formes indiquées par la figure 16.



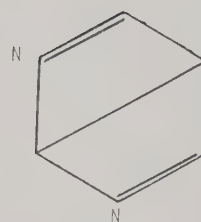
I



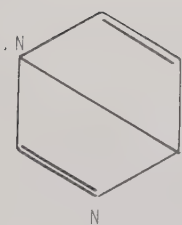
II



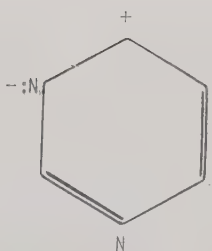
III



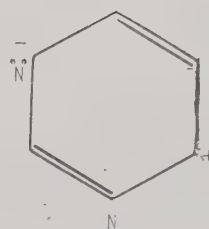
IV



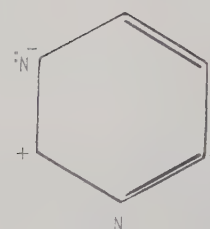
V



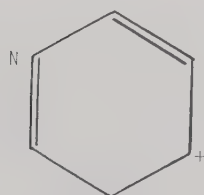
VI



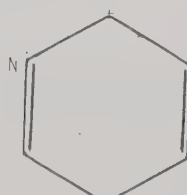
VII



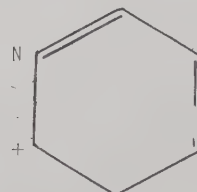
VIII



IX



X



XI

Figure 16

$$\begin{array}{lcl}
 |I\rangle & = & |1^1 \quad 2^2 \quad 3^3 \quad 4^4 \quad 5^5 \quad 6^6\rangle \\
 |II\rangle & = & |2^2 \quad 3^3 \quad 4^4 \quad 5^5 \quad 6^6 \quad 1^1\rangle \\
 |III\rangle & = & |2^2 \quad 3^3 \quad 4^4 \quad 1^1 \quad 5^5 \quad 6^6\rangle \\
 |IV\rangle & = & |2^2 \quad 5^5 \quad 3^3 \quad 4^4 \quad 6^6 \quad 1^1\rangle \\
 |V\rangle & = & |1^1 \quad 2^2 \quad 3^3 \quad 6^6 \quad 4^4 \quad 5^5\rangle \\
 |VI\rangle & = & |1^1 \quad 2^2 \quad 5^5 \quad 6^6 \quad 3^3 \quad 3^4\rangle \\
 |VII\rangle & = & |1^1 \quad 2^2 \quad 4^4 \quad 5^5 \quad 3^3 \quad 3^6\rangle \\
 |VIII\rangle & = & |4^4 \quad 5^5 \quad 6^6 \quad 1^1 \quad 3^3 \quad 3^2\rangle \\
 |IX\rangle & = & |2^2 \quad 3^3 \quad 4^4 \quad 5^5 \quad 1^1 \quad 1^6\rangle \\
 |X\rangle & = & |2^2 \quad 3^3 \quad 5^5 \quad 6^6 \quad 1^1 \quad 1^4\rangle \\
 |XI\rangle & = & |3^3 \quad 4^4 \quad 5^5 \quad 6^6 \quad 1^1 \quad 1^2\rangle
 \end{array}$$

Cette molécule possède un plan de symétrie passant par les atomes 2 et 5 et perpendiculaire au plan de la molécule :

$$| 3 \rangle_e = | 1 \rangle_e$$

$$| 4 \rangle_e = | 6 \rangle_e$$

On en tire : $R_e | \rangle = | \rangle$

où : $R | \rangle = R_e \cdot R_s | \rangle$
 $= R_s \cdot R_e | \rangle$
 $= R_s | \rangle$
 $= \eta_p | \rangle$

η_p est obtenu en décomposant en classes les éléments de la permutation des électrons (8) et (9) ; on peut construire des cycles et les compter. Soit n leur nombre et m le nombre d'électrons : exemple (Fig. 17).

$$(n \leq m).$$

Figure 17



Si m et n sont de même parité, $\eta_p = +1$; $\eta_p = -1$ dans le cas contraire.

Propriétés de R .

On a $R^2 | \rangle = | \rangle$

Il existe un opérateur inverse R^{-1} et le commutateur $[R, H]$ est nul.

Pour la pyrimidine, on a :

$$R | I \rangle = - | II \rangle$$

$$R | V \rangle = - | III \rangle$$

$$R | IV \rangle = | IV \rangle$$

$$R | IX \rangle = | VI \rangle$$

$$R | X \rangle = | VII \rangle$$

$$R | XI \rangle = | VIII \rangle$$

On en tire :

$$\langle I | H | I \rangle = \langle II | H | II \rangle$$

$$\langle V | H | V \rangle = \langle III | H | III \rangle$$

$$\langle IX | H | IX \rangle = \langle VI | H | VI \rangle$$

$$\langle X | H | X \rangle = \langle VII | H | VII \rangle$$

$$\langle XI | H | XI \rangle = \langle VIII | H | VIII \rangle$$

et de même :

$$\begin{aligned}
 \langle 5 | H | 2 \rangle &= \langle 3 | R^{-1} H R | 1 \rangle = \langle 3 | H | 1 \rangle \\
 \langle 9 | H | 2 \rangle &= -\langle 6 | H | 1 \rangle \\
 \langle 10 | H | 3 \rangle &= -\langle 7 | H | 1 \rangle \\
 \langle 11 | H | 2 \rangle &= -\langle 8 | H | 1 \rangle \\
 \langle 9 | H | 5 \rangle &= \langle 6 | R^{-1} H R^{-1} | 3 \rangle = -\langle 6 | H | 3 \rangle \\
 \langle 10 | H | 5 \rangle &= -\langle 7 | H | 3 \rangle \\
 \langle 11 | H | 5 \rangle &= -\langle 8 | H | 3 \rangle \\
 \langle 9 | H | 4 \rangle &= \langle 6 | H | 4 \rangle \\
 \langle 10 | H | 4 \rangle &= \langle 7 | H | 4 \rangle \\
 \langle 11 | H | 4 \rangle &= \langle 8 | H | 4 \rangle \\
 \langle 2 | H | 4 \rangle &= \langle 1 | R^{-1} H R | 4 \rangle = -\langle 1 | H | 4 \rangle \\
 \langle 5 | H | 4 \rangle &= -\langle 3 | H | 4 \rangle \\
 \langle 9 | H | 1 \rangle &= -\langle 6 | H | 2 \rangle \\
 \langle 10 | H | 1 \rangle &= -\langle 7 | H | 2 \rangle \\
 \langle 11 | H | 1 \rangle &= -\langle 8 | H | 2 \rangle \\
 \langle 5 | H | 1 \rangle &= \langle 3 | H | 2 \rangle \\
 \langle 9 | H | 3 \rangle &= -\langle 6 | H | 5 \rangle \\
 \langle 10 | H | 3 \rangle &= \langle 7 | H | 5 \rangle \\
 \langle 11 | H | 3 \rangle &= -\langle 8 | H | 5 \rangle \\
 \langle 9 | H | 8 \rangle &= \langle 6 | H | 11 \rangle \\
 \langle 9 | H | 7 \rangle &= \langle 6 | H | 10 \rangle \\
 \langle 10 | H | 8 \rangle &= \langle 7 | H | 11 \rangle
 \end{aligned}$$

Calcul de l'énergie : Le calcul de l'énergie revient maintenant à la résolution d'un déterminant séculaire.

Les intégrales ont été calculées à l'aide des tables de Preuss (10) et de Kotani (11). Les intégrales tricentriques ont été négligées lorsque deux atomes sur trois n'étaient pas immédiatement voisins.

Le choix du nombre Z qui intervient dans les fonctions hydrogénoïdes est celui de Slater (12).

On a trouvé pour la pyrimidine $E = -49,12$ eV. La méthode de Wheland améliorée conduit à $E = -49,72$ eV (13). Par la suite, les valeurs obtenues par ce procédé seront indiquées entre parenthèses à côté de nos valeurs.

2 - PYRIDINE

Le calcul de l'énergie de la pyridine a été fait en partant des formes indiquées sur la figure 18.

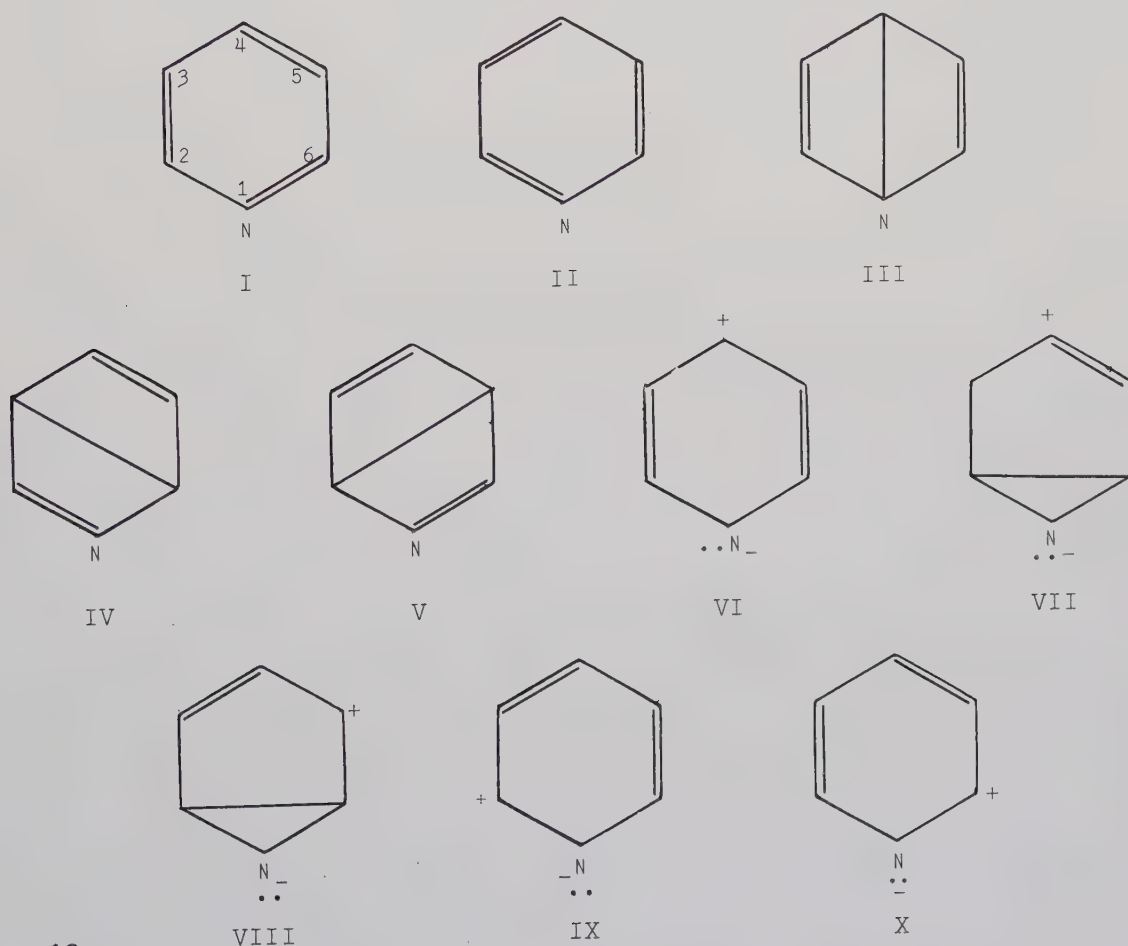


Figure 18

Le plan de symétrie passe par les atomes 1 et 4. On a obtenu une énergie $E = -51,19$ eV ($-52,14$ eV).

3 - TRIAZINES

Ce même plan de symétrie se retrouve pour la triazine 6-1-2 les formes covalentes et ioniques données par la figure 19 ont été introduites.

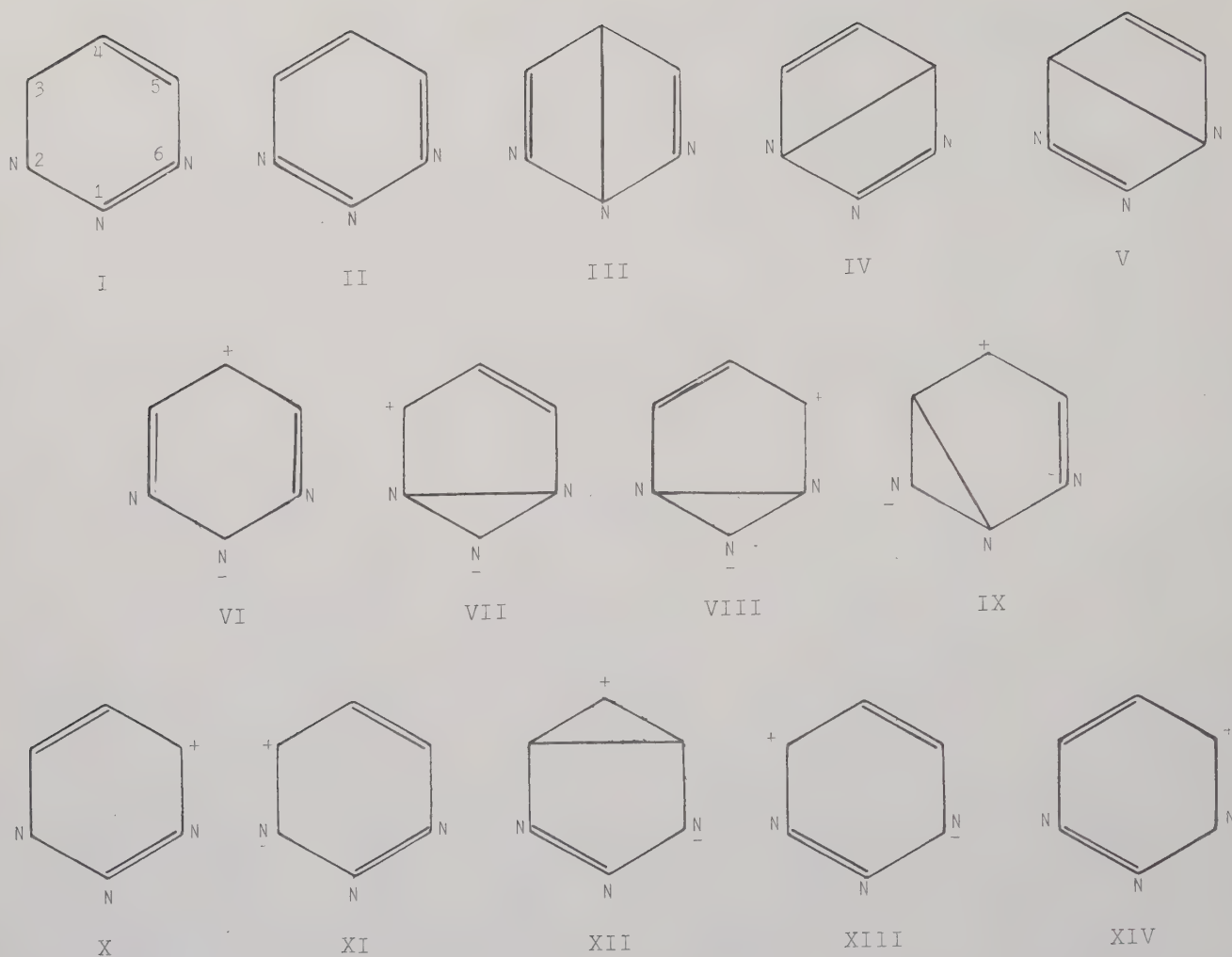


Figure 19

L'énergie vaut $-51,20$ eV ($-51,96$ eV):

Pour la triazine 1 - 3 - 5, les formes covalentes et ioniques équivalentes aux précédentes seront considérées, les azotes portant les charges négatives, et les charges positives étant réparties sur les carbones restants.

Cette triazine appartient au groupe C_{3v} . Les valeurs propres correspondant aux éléments du groupe E , C , C_3^2 , σ_v , σ_v' , σ_v'' (dans la notation habituelle) appartiennent à la représentation de caractères 1, 1, -1 (14) (8).

On a obtenu $E = -52,14$ eV ($-51,19$ eV).

La triazine 1 - 2 - 4 ne possède aucune symétrie. 14 formes ont été également considérées. On a $E = -52,98$ eV.

FORMALISME PORTANT SUR DES TABLEAUX TRIANGULAIRES D'ELEMENTS

A - DEFINITIONS GENERALES ET LOIS DE COMPOSITION

Nous considérons des tableaux de type "triangulaires"

$$T = \begin{array}{c} \diagup \\ (n) \end{array} \begin{array}{c} t_i^j \end{array} = \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} t_1^1 & & & \\ t_2^1 & t_2^2 & & \\ t_3^1 & t_3^2 & t_3^3 & \\ t_4^1 & \dots & \dots & \end{array} \\ (n) \begin{array}{cccc} t_n^1 & t_n^2 & & t_n^i & t_n^n \end{array} \end{array}$$

de terme général t_i^j avec $j \leq i$

Les éléments t_i^j peuvent être les éléments d'un corps ou des fonctions réelles ou complexes. Pour i donné, on obtient une "ligne" du tableau et pour j donné une "colonne". L'ordre n du tableau est égal au nombre de lignes qui peut être fini ou infini.

Les éléments se définissent à partir d'une ou plusieurs lois de composition dont l'ensemble est le "générateur".

Pour construire de tels tableaux, il faut se donner en outre un ou plusieurs éléments ; ceux-ci constituent la "base" du tableau.

Un même tableau peut être obtenu à partir de plusieurs générateurs ; ceux-ci pourront agir sur des bases différentes.

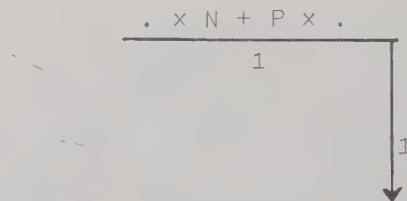
A chaque tableau on associe un système d'axes Ox et Oy définissant un espace plan métrique. L'élément t_i^j aura pour coordonnées $j-1$ et $i-1$. Si l'on considère

deux tableaux T et T' et leurs systèmes d'axes respectifs (O) et (O') , on peut faire correspondre (O) et (O') par translation, ce qui permet d'associer aux deux tableaux un seul repère cartésien, (O) par exemple.

Graphe associé à un tableau : Un tableau déterminé par un ensemble d'éléments $\{t_i^j\}$ et une loi de composition, qui est une application de $\{t_i^j\}$ dans $\{t_i^j\}$ peut être considéré comme un graphe.

Mais considérons plutôt $\{t_0, t_1, t_2, \dots\}$. L'ensemble des éléments nécessaires pour obtenir un nouvel élément t par application de la loi interne ; l'ensemble constitué par $\{t_0, t_1, t_2, \dots\}$ et t est aussi un graphe ; c'est un sous-graphe du précédent et nous nous intéresserons plus spécialement à celui-ci car il permet d'engendrer le précédent. Ce sera le graphe associé au générateur. Ces graphes peuvent être différents par leurs axes et leurs chaînes. Ils peuvent être connexes ou non.

Nous schématiserons le graphe associé à un générateur par ses axes (ce sont ici des segments) avec, au-dessus, l'indication des opérateurs et à côté ou au-dessous, la longueur des segments (appelés pas) mesurée dans le repère associé au tableau.



Considérons par exemple le schéma ci-contre.

Il signifie que $t_{i+1}^{j+1} = N t_i^j + P t_{i+1}^j$ N et P peuvent être des fonctions ou des opérateurs.

B - EXEMPLES

1 - La série $s_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} n^\alpha p^{n-1}$ (α entier positif) rencontrée dans l'étude de la croissance des polymères, s'introduit dans la cinétique des polymérisations.

Soit p la fraction de monomère qui a réagi au temps t ; les moyennes en poids, en nombre, etc... de l'ensemble des molécules polymérisées peuvent s'exprimer au moyen de la somme d'une série s_α , avec $\alpha = 1, 2, 3, \dots$ suivant les cas.

Le calcul de s_α pour les premières valeurs de α donne :

$$s_1 = \frac{1}{1 - p}$$

$$s_2 = \frac{1 + p}{(1 - p)^2}$$

$$s_3 = \frac{1 + 4p + p^2}{(1-p)^3}$$

$$s_4 = \frac{1 + 11p + 11p^2 + p^3}{(1-p)^4}$$

Nous nous proposons d'établir des relations générales ; s_a étant considéré comme fonction de p , on peut le calculer en faisant intervenir s_{a-1} , et ses dérivées. Pour les premières valeurs de a , on obtient :

$$s_2 = p \frac{ds_1}{dp} + s_1$$

$$s_3 = p^2 \frac{d^2 s_1}{dp^2} + 3p \frac{ds_1}{dp} + s_1$$

$$s_4 = p^3 \frac{d^3 s_1}{dp^3} + 6p^2 \frac{d^2 s_1}{dp^2} + 7p \frac{ds_1}{dp} + s_1$$

La relation générale :

$$s_a = L_a^1 p^{a-1} \frac{d^{a-1} s_1}{dp^{a-1}} + L_a^2 p^{a-2} \frac{d^{a-2} s_1}{dp^{a-2}} + \dots \\ + L_a^t p^{a-t} \frac{d^{a-t} s_1}{dp^{a-t}} + \dots + L_a^a s_1 \quad (1-II)$$

est démontrée par récurrence et l'on trouve que :

$$L_a^t = \sum_{i=1}^{a-1} [i - (t+2)] L_i^{t-1} \quad (2-II)$$

en remarquant que :

$$\frac{d^{a-1} s_1}{dp^{a-1}} = \frac{(a-i+1)!}{(1-p)^{a-i+2}} \quad (3-II)$$

On peut aussi écrire :

$$s_a = \sum_{i=1}^a \frac{L_a^i p^{a-1} (a-i+1)!}{(1-p)^{a-i+2}} \quad (4-II)$$

Ce développement peut également se mettre sous la forme :

$$s_a = \frac{a! L_a^1 p^{a-1} + (a-1)! L_a^2 p^{a-2} (1-p) + \dots}{(1-p)^{a+1}} = \frac{N}{(1-p)^{a+1}} \quad (5-II)$$

En ordonnant le numérateur suivant les puissances décroissantes de p , on introduit de nouveaux coefficients V_α^m par la relation :

$$N = V_\alpha^1 p^{\alpha-1} + V_\alpha^2 p^{\alpha-2} + \dots + V_\alpha^m p^{\alpha-m} + \dots + V_\alpha^\alpha \quad (6-II)$$

En se servant de la loi de récurrence existant entre les L_α^t et les L_α^{t-1} , ainsi que la loi de récurrence entre les V_α^m , à savoir :

$$V_{\alpha-1}^m = m V_{\alpha-2}^m + (\alpha-m) V_{\alpha-2}^{m-1} \quad \text{et} \quad V_{\alpha-1}^m = V_{\alpha-1}^{\alpha-m+1} \quad (7-II)$$

On obtient les relations suivantes :

$$V_\alpha^m = m V_{\alpha-1}^m + (\alpha-m+1) V_{\alpha-1}^{m-1}, \quad V_\alpha^m = V_\alpha^{\alpha-(m-1)} \quad (8-II)$$

De plus : $V_\alpha^1 = V_\alpha^\alpha = 1$

On voit que l'on peut faire un tableau triangulaire des V_α^i .

α	V_α^1	V_α^2	V_α^3	V_α^4	V_α^5	V_α^6	...
1	1						
2	1	1					
3	1	4	1				
4	1	11	11	1			
5	1	26	66	26	1		
6	1	57	302	302	57	1	
.							
.							
.							

La base est portée par la droite $x = 0$ et l'on a $V_\alpha^1 = 1$ quel que soit α . Le générateur est de la forme $\frac{x N + P x}{1}$ où N appartient à la progression arithmétique de raison 1 suivant Oy , de raison -1 suivant Ox et de premier terme 1, tandis que P appartient à la progression arithmétique de raison 0, avec comme premier terme 1 suivant Oy , et à la progression arithmétique de raison 1, avec comme premier terme 2 suivant Ox .

Signalons que les V_α^i peuvent être obtenus par une autre méthode (15).

2 - Considérons 2 opérateurs a et b dont le commutateur est égal à x , x appartenant au corps des réels, des complexes, ou des quaternions. Lorsque $x = 1$ (élément neutre pour la multiplication du corps des réels) et que $b = a$, alors nous retrouvons les opérateurs de création et d'annihilation de la théorie quantique des champs.

Nous développons le produit $(ab)^{\alpha-1} \times a^p$ (α et p entiers > 0) suivant les puissances $a^s b^q$ (s entier positif). On admet la loi d'associativité :

$$a^s (a^t b^q) = (a^s a^t) b^q = a^{s+t} b^q$$

On trouve qu'il est possible d'écrire :

$$(a b)^{\alpha-1} a^p = a^p [T_{\alpha}^1 a^{\alpha-1} b^{\alpha-1} + \dots + (-1)^{t-1} T_{\alpha}^t a^{\alpha-t} b^{\alpha-t} + \dots + (-1)^{\alpha-1} T_{\alpha}^{\alpha}] \quad (9-II)$$

Les T_i sont positifs ($i \leq \alpha$) et l'on établit par récurrence la relation :

$$T_{\alpha}^t = T_{\alpha-1}^{t-1} (\alpha-t+p) x + T_{\alpha-1}^t \quad (10-II)$$

A partir de cette relation, et en remarquant que

$$T_1^1 = T_2^1 = \dots = T_n^1 = 1$$

On construit le tableau triangulaire noté $\begin{smallmatrix} p \\ x \end{smallmatrix} T$

$\alpha = 1$	1			
$\alpha = 2$	1	$p x$		
$\alpha = 3$	1	$(2p+1)x$	$p^2 x^2$	
$\alpha = 4$	1	$3(p+1)x$	$(3p+3p+1)x^2$	$p^3 x^3$

Pour $p = 1$ et $x = 1$ les T_{α}^t sont les coefficients L_{α}^t cités plus haut. On a aussi $T_{\alpha+1}^t$ (pour $p = 0$ et $x = 0$) = L_{α}^t ($t \leq \alpha$).

Les T_{α}^t sont une généralisation de L_{α}^t que l'on écrira : $\frac{1}{1} L_{\alpha}^t$,
alors $T_{\alpha}^t = \begin{smallmatrix} p \\ x \end{smallmatrix} L_{\alpha}^t$

$$\text{On a d'ailleurs : } \begin{smallmatrix} p \\ x \end{smallmatrix} L_{\alpha}^t = x^{t-1} \begin{smallmatrix} p \\ 1 \end{smallmatrix} L_{\alpha}^t \quad (11-II)$$

On voit que la base du tableau T est formée de 1 portés par la droite $x = 0$

Le générateur est de la forme citée précédemment. Ici $P = 1$, mais N varie avec α et t . N appartient à la progression arithmétique de raison 1 suivant Oy et de raison -1 suivant Ox et de premier terme p . On peut facilement généraliser ces coefficients en prenant des raisons quelconques, etc...

Les coefficients du triangle de Pascal sont un cas particulier des ${}_x^p L_\alpha^1$ car N appartient à une progression arithmétique de raison nulle.

On peut tirer de la formule (10-II) quelques propriétés.

On montre que : $\frac{d}{dp} ({}_x^p L_{\alpha+1}^{t+1}) = \alpha x ({}_x^p L_\alpha^t)$

et l'on en déduit :

$${}_x^p L_{\alpha+1}^{t+1} = \alpha x \int_0^t {}_x^p L_\alpha^t dp + {}_x^1 L_\alpha^{t+1} \quad (12-II)$$

Cette relation donne un nouveau mode de construction des ${}_x^p L_\alpha^t$.
Le générateur s'écrira :

$$\begin{array}{c} \cdot \quad \alpha x \int_0^p \cdot dp + Q \\ \swarrow \sqrt{2} \searrow \\ \text{avec } Q \text{ fonction de } \alpha \text{ et } t. \end{array} \quad (13-II)$$

C - OPERATIONS SUR LES TABLEAUX

I - OPERATIONS SIMPLES

a/ Les X_1^j étant des fonctions définies dans un certain domaine, on pose (élévation à la puissance t) :

$$X^t = \begin{array}{c} (X_1^1)^t \\ (X_2^1)^t \quad (X_2^2)^t \\ \quad \quad \quad (X_1^j)^t \end{array}$$

b/ Soit U un opérateur agissant sur les X_1^j ; par définition :

$$U X = U \begin{array}{c} X_1^1 \\ X_2^1 \quad X_2^2 \\ \quad \quad \quad X_1^j \end{array} = \begin{array}{c} UX_1^1 \\ UX_2^1 \quad UX_2^2 \\ \quad \quad \quad UX_1^j \end{array}$$

c) Les tableaux conjugué, transposé, adjoint d'un tableau T sont respectivement ceux dont les éléments sont conjugués, transposés, adjoints de ceux du tableau T et occupent les mêmes positions respectives.

Deux tableaux T et U tels que $t_i^j = u_i^{i-j-1}$ seront dits "intervertis" et on écrira $T = {}^t U$.

2 - OPERATIONS ENTRE TABLEAUX DE MEME ORDRE

On considère deux tableaux T et U d'éléments respectifs t_i^j et u_i^j rapportés à un même système (O) . Soit ω une opération entre les éléments t_i^j et u_i^j . On définit un tableau V d'élément général v_i^j tel que $v_i^j = t_i^j \omega u_i^j$ et l'on écrira : $V = T \omega U$. T et U seront commutatifs par rapport à cette opération si t_i^j et u_i^j le sont et ceci, quels que soient i et j .

On définit de proche en proche des opérations multiples par exemple :
 $W = T \omega_1 (U \omega_2 V)$.

Si l'associativité entre éléments homologues est assurée pour les opérations ω_1 et ω_2 on aura aussi :

$$W = (T \omega_1 U) \omega_2 V = T \omega_1 U \omega_2 V$$

Exemples :

a) Si l'opération ω est la multiplication entre fonctions on établit que :
 $X^{T_1} X^{T_2} = X^{T_1 + T_2}$. T_1 et T_2 étant des tableaux de fonctions.

On pourra considérer le tableau T^{-1} inverse de T tel que $T \cdot T^{-1} = \mathbb{1}$, ce dernier tableau désignant le tableau dont les éléments t_i^j sont égaux à l'unité; ceci suppose que tous les t_i^j sont différents de zéro.

$$\text{b) Dérivation : } \frac{dx}{dt} = T X^{T-1} \mathbb{1}_X \text{ avec } x' = \frac{dT}{dx}$$

$$\text{c) On a : } e^T = \mathbb{1} + \frac{1}{1!} T + \frac{1}{2!} T^2 + \dots$$

3 - LES GENERATEURS CONSIDERES COMME OPERATEURS

Soit un tableau T de générateur Γ . Nous allons définir l'action d'un autre générateur Γ' sur T conduisant à un nouveau tableau T' . On écrira $\Gamma' T = T'$.

Chaque terme de T' est donné par la loi de composition de Γ' appliquée aux éléments de T . En particulier $\Gamma T = T$.

Considérons deux tableaux T et T' d'ordres finis, ayant deux bases identiques (dire que 2 bases identiques revient à spécifier que leurs éléments sont

identiques en nature et position), et tels que l'ordre de T' soit inférieur ou égal à celui de T . On suppose que le générateur Γ de T n'est pas générateur de T' .

Théorème : On a : $\Gamma^p T' = T$, à partir d'une certaine valeur de l'entier p qui dépend de la nature du tableau.

Soit E_T l'ensemble des éléments de T et $(E_T)_i^j$ un élément de T , $E_{T'}$ l'ensemble des éléments de T' et $(E_{T'})_i^j$ un élément de T' , B la base de T et de T' .

Supposons $E_T \cap E_{T'} = B$ et $(E_T)_i^j \in B$;
alors $(E_T)_i^j = (E_{T'})_i^j$

$$E_T \cap E_{\Gamma T'} = B + \{ \alpha, \beta \dots \}$$

et si $(E_T)_i^j \in \{ \alpha, \beta \dots \}$ alors

$$(E_T)_i^j = (E_{\Gamma T'})_i^j \quad \text{ceci est valable pour tous les éléments de l'ensemble}$$

$$E_T \cap E_{\Gamma T'}.$$

En considérant les ensembles suivants : $E_T \cap E_{\Gamma^2 T'}$; $E_T \cap E_{\Gamma^3 T'}$ etc ... tous les éléments de E_T et de $E_{\Gamma^p T'}$ finiront par être identiques, ceux-ci étant en nombre fini, ce qui démontre le théorème.

4 - TRANSFORMATIONS GEOMETRIQUES ET PRODUITS SPECIAUX

Par symétrie par rapport à Oy , le tableau T

$$T = \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{ccc} t_1^1 & & \\ t_2^1 & t_2^2 & \\ t_3^1 & t_3^2 & t_3^3 \end{array} \\ \hline \end{array} \quad \text{est transformé en} \quad \mathcal{S}_{Oy} T = \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{ccc} & & t_1^1 \\ & t_2^2 & t_2^1 \\ t_3^3 & t_3^2 & t_3^1 \end{array} \\ \hline \end{array}$$

Symétrie par rapport à Ox :

$$\mathcal{S}_{Ox} T = \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{ccc} t_3^1 & t_3^2 & t_3^3 \\ t_2^1 & t_2^2 & \\ t_1^1 & & \end{array} \\ \hline \end{array}$$

Produit en regard : celui-ci permet d'introduire un tableau "colonne".

on pose :

on pose :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 & & t_1^1 \\
 & & t_1^1 \\
 & t_2^2 & t_2^1 \\
 t_3^3 & t_3^4 & t_3^1
 \end{array} \\
 \dots \\
 \dots
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 & & t_1^1 \\
 & & t_1^1 \\
 & t_2^1 & t_2^2 \\
 t_3^2 & t_3^2 & t_3^3
 \end{array} \\
 \dots \\
 \dots
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 t_1^1 \times t_1^1 \\
 t_2^1 \times t_2^1 + t_2^2 t_2^2 \\
 t_3^1 \times t_3^1 + t_3^2 \times t_3^2 + t_3^3 t_3^3
 \end{array}$$

les éléments t_i^j et $t_i'^j$ seront reliés par les deux lois internes : multiplication et addition.

De même, nous définirons le produit en pointe :

$$\begin{array}{ccc}
 t_3^1 & t_3^2 & t_3^3 \\
 t_2^1 & t_2^2 & \\
 t_1^1 & &
 \end{array}
 \times
 \begin{array}{cc}
 t_1' & \\
 t_2' & t_2'' \\
 t_3' & t_3'' & t_3'''
 \end{array}
 =
 \frac{t_1^1 t_1'^1 + t_2^1 t_2'^1 + t_3^1 t_3'^1 + \dots + t_2^2 t_2''^2 + t_3^2 t_3''^2}{ }$$

On obtient un tableau "ligne".

On définit aussi l'opération T

$$(n) \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{c} i \\ a_i^j \end{array} \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline j \\ T \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{array}{|c|} \hline b_j \\ \hline \end{array} (n) = (n) \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{c} i \\ a_i^j \end{array} \begin{array}{c} j \\ b^j \end{array} \\ \hline \end{array} = A \left(\begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline \end{array} T B \right)$$

avec $A = (n) \begin{array}{|c|} \hline \begin{array}{c} i \\ a_i^j \end{array} \\ \hline \end{array}$ et $B = \begin{array}{|c|} \hline b^j \\ \hline \end{array} (n)$

Remarques : Ce que nous venons de présenter se rapporte à des tableaux triangulaires ; on aurait pu tout aussi bien choisir d'autres formes géométriques. Les produits auraient été les mêmes ; certaines généralisations seraient parfois néces-

saires (par exemple pour définir l'ordre d'un tableau rectangulaire, il faut connaître le nombre de lignes et de colonnes).

Les tableaux lignes (ou colonnes) peuvent être obtenus à partir de produits (en regard ou en pointe) de tableaux de formes quelconques. Il y a donc une indétermination dans l'obtention de ceux-ci.

Des tableaux de dimensions supérieures à deux peuvent être envisagés. Nous ne les considérerons pas ici.

5 - EXEMPLES D'APPLICATION DE CE FORMALISME

a) Considérons le tableau des V_a^i et son générateur précisés plus haut. On voit aisément que :

$$\Gamma^{n-1} \begin{array}{c} \diagup \\ 1 \\ \diagdown \\ (n) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ V_a^i \\ \diagdown \\ (n) \end{array}$$

b) Pour le tableau des ${}_x^p L_a^i$, on a la relation

$$\begin{array}{c} \diagup \\ {}_x^p L_a^i \\ \diagdown \\ (n) \end{array} = \begin{array}{c} \diagup \\ {}_1^p L_a^i \\ \diagdown \\ (n) \end{array} \times \begin{array}{c} \diagup \\ 1 \\ \diagdown \\ \hline 0 \quad 1 \quad 2 \quad \dots \quad n \\ \hline (n) \end{array}$$

On peut encore obtenir le tableau ${}_x^p T$ en partant du tableau :

$$Q = \begin{array}{c} \diagup \\ 0 \\ 1 \quad 0 \\ 2 \quad 1 \quad 0 \\ 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ \diagdown \end{array} \quad (Q_a^t = \alpha - t \text{ avec } \alpha \geq t)$$

et du tableau P dont un élément $P_a^t = p + \alpha - t$

En effet :

$${}_1^p L_a^t = {}_1^p L_{a-1}^{t-1} P_{a-1}^t + {}_1^p L_{a-1}^t$$

c) Quelques propriétés de transformations géométriques.

On voit aisément que :

$$(\mathcal{P}_{oy} T_1) \times (T_2) = T \times (\mathcal{P}_{oy} T_2) \text{ si } [(T_1)_i^j, (T_2)_i^j] = 0$$

$$\mathcal{P}_{oy} \frac{a^1 \ a^2 \ . \ . \ . \ . \ .}{(n)} = \frac{. \ . \ . \ . \ . \ a^2 \ a^1}{(n)}$$

Soit d'autre part

$$T = \begin{array}{c} \nearrow \\ t_i^j \end{array}$$

$$U = \begin{array}{c} \nearrow \\ u_i^j \end{array}$$

$$\text{et } A = \frac{a_1 \ a_2 \ . \ . \ . \ .}{.}$$

$$\text{alors } (T_T A) \times U = T \times (\mathcal{P}_{oy} A_T U)$$

$$\mathcal{P}_{oy} (A_T U) = (\mathcal{P}_{oy} A)_T (\mathcal{P}_{oy} U)$$

Nous appellerons trace et nous écrirons $\langle A \rangle$ la somme des éléments du tableau ligne ou colonne, si toutefois ses éléments possèdent l'addition comme loi de composition interne.

D - GENERALISATION DE LA NOTION DE GENERATEUR

I - DEFINITIONS ET OPERATIONS SIMPLES ENTRE GENERATEURS

Le générateur est formé par un graphe qui comporte des arcs et un ensemble d'opérations et fonctions ou opérateurs (abréviation P.F.O. : partie fonction ou opérateur). Le générateur le plus général peut agir sur la base même du tableau après s'être servi de celle-ci pour former de nouveaux éléments.

On peut envisager des générateurs qui transforment d'abord la base avant de servir de celle-ci, mais aucune étude de ces derniers ne sera faite.

Les générateurs peuvent aussi se présenter avec arcs et P.F.O. variables suivant les coordonnées des éléments du tableau. Les P.F.O. dans ce cas pourront se mettre sous la forme de tableaux, ce sont des P.F.O. "tableau" (P.F.O.T.).

Des exemples de ces cas seront donnés par la suite.

Signalons, que pour les P.F.O.T., il est commode de définir les "composants" du générateur. Ce sont des générateurs dont les P.F.O.T., sont portés par le ou les arcs aboutissant à un élément donné (ceci pour tous les éléments). Les P.F.O., se disposeront encore en un tableau triangulaire (dans les cas considérés ici) aux points correspondant aux coordonnées de l'élément.

Somme de 2 générateurs : Nous ne définissons celle-ci que si les arcs sont identiques.

Le générateur est désigné par Γ .

Sa partie opération ou fonction (P.F.O.) par $\mathcal{A}$ ($\mathcal{A}$ sera le plus souvent formé de plusieurs opérateurs ou fonctions).

On pose : $(\Gamma + \Gamma') \tau = \Gamma \tau + \Gamma' \tau$

$\Gamma'' = \Gamma + \Gamma'$ aura les mêmes arcs que Γ et Γ' et sa P.F.O. sera $\mathcal{A}'' = \mathcal{A} + \mathcal{A}'$

Multiplication par un scalaire : λ étant un scalaire, on écrit $\lambda \Gamma = \Gamma'$; il y a conservation des arcs et la P.F.O. s'écrit $\lambda \mathcal{A}$. Si λ est entier on retrouve la définition ci-dessus.

Exemples :

Si $\mathcal{A} = . \times f + g \times .$ et $f = .X \exp$, alors $\lambda \mathcal{A} = .x\lambda \exp$
 $\lambda \mathcal{A} = . \times \lambda f + \lambda g \times .$ $g = 0$

Cas particuliers : Si $\mathcal{A}(\lambda.) = \lambda \mathcal{A}(.)$

on aura : $\Gamma(\lambda \tau) = (\lambda \Gamma) \tau$

Ceci peut n'être pas réalisé si, par exemple $\mathcal{A}$ est de la forme :

$$\mathcal{A} = . \times f + h + g \times .$$

d'où : $\lambda \mathcal{A} = . \times \lambda f + \lambda h + \lambda g \times .$

On voit que :

$$(\lambda \Gamma) \tau = \lambda (\Gamma \tau) \neq \Gamma (\lambda \tau)$$

Si, pour les P.F.O., on a : $\mathcal{A} + (\mathcal{A}' + \mathcal{A}'') = (\mathcal{A} + \mathcal{A}') + \mathcal{A}'' = \mathcal{A} + \mathcal{A}' + \mathcal{A}''$

alors :

$$\Gamma + (\Gamma' + \Gamma'') = (\Gamma + \Gamma') + \Gamma'' = \Gamma + \Gamma' + \Gamma''$$

Convention d'écriture : On écrira par exemple :

$$\Gamma = \left[\begin{array}{c} \cdot x f + g x \cdot \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \cdot \\ \cdot x p \end{array} \right]$$

La base est ici la droite $x = 0$; elle est schématisée par un trait avec un point afin d'indiquer que sous l'action de p les éléments de la base conservent leurs positions respectives.

La P.F.O., $\mathcal{A}$, est l'ensemble $\left\{ \begin{array}{l} \cdot x f + g x \cdot \\ \cdot x p \end{array} \right.$

Exemples et remarques : Pour les tableaux L et T étudiés précédemment, nous n'avons pas précisé les P.F.O. agissant sur la base car, dans ces cas, la base ne changeait pas, étant multipliée par l'unité.

Si $\Gamma = \left[\begin{array}{c} \cdot x f + g x \cdot \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \cdot \\ \cdot x p \end{array} \right]$

Et $\Gamma' = \left[\begin{array}{c} \cdot x f' + g' x \cdot \\ \hline \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \cdot \\ \cdot x p' \end{array} \right]$

alors $\Gamma + \Gamma' = \left[\begin{array}{c} \cdot x (f + f') + (g + g') x \cdot \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \cdot \\ \cdot x (p + p') \end{array} \right]$

et $\lambda \Gamma = \left[\begin{array}{c} \cdot x \lambda f + \lambda g x \cdot \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \cdot \\ \cdot x \lambda p \end{array} \right]$

Egalité de 2 générateurs :

On écrira $\Gamma = \Gamma'$ si $\Gamma T = \Gamma' T$, $\forall t_i^j \in T$ et $t_i^j \in E$ avec E tel que $T \subset E$

On voit que les arcs et P.F.O., de Γ et Γ' peuvent être différents.

Générateur nul : Le générateur Λ est tel que $(\Gamma + \Lambda) \top = (\Lambda + \Gamma) \top = \Gamma \top$

Soient $\mathcal{A}_\Gamma$ et $\mathcal{A}_\Lambda$ les P.F.O. respectives

On doit avoir $\mathcal{A}_\Gamma + \mathcal{A}_\Lambda = \mathcal{A}_\Gamma$ d'après les définitions de la somme de 2 générateurs et du générateur nul. Donc : $\mathcal{A}_\Lambda = 0$

Il n'y a qu'un seul générateur nul, d'après la définition de l'égalité de 2 générateurs.

2 - ACTION D'UN OPERATEUR SUR UN GENERATEUR

Soit $\Gamma_{\mathcal{A}}$ un générateur de P.F.O. $\mathcal{A}$, et U un opérateur. Nous distinguerons deux sortes d'actions :

$$U \cdot \Gamma_{\mathcal{A}} = \Gamma_{U \cdot (\mathcal{A})}$$

et $U \Gamma_{\mathcal{A}} = \Gamma_{U \mathcal{A}}$

Dans les deux cas les arcs du générateur ne sont pas altérés par l'action de U .

Par exemple avec $U = \frac{d}{dx}$, on obtient : $\frac{d}{dx} \cdot \Gamma_{\mathcal{A}} = \frac{d\Gamma_{\mathcal{A}}}{dx} = \Gamma_{\frac{d\mathcal{A}}{dx}}$ que nous appellerons dérivée du générateur $\Gamma_{\mathcal{A}}$.

Si $\mathcal{A}$ est formé de fonctions continues de x , nous écrirons, d'après les propriétés et définitions précédentes :

$$\Gamma(x) = \Gamma(0) + \frac{x}{1!} \frac{d\Gamma(0)}{dx} + \frac{x^2}{2!} \frac{d^2\Gamma(0)}{dx^2} + \dots$$

d'autre part :

$$\frac{d}{dx} \Gamma_{\mathcal{A}} = \Gamma_{\frac{d\mathcal{A}}{dx}} = \Gamma_{\frac{d\mathcal{A}}{dx}} + \frac{\mathcal{A}d}{dx} = \Gamma_{\frac{d\mathcal{A}}{dx}} + \Gamma_{\frac{\mathcal{A}d}{dx}} = \frac{d\Gamma_{\mathcal{A}}}{dx} + (\Gamma_{\mathcal{A}}) \frac{d}{dx}$$

Donc : $\left[\frac{d}{dx}, \Gamma_{\mathcal{A}} \right] = \frac{d\Gamma_{\mathcal{A}}}{dx}$

on voit immédiatement que :

$$\left[\frac{d}{dx}, \left[\frac{d}{dx}, \dots \left[\frac{d}{dx}, \Gamma_{\mathcal{A}} \right] \right] \right] = \frac{d^n \Gamma_{\mathcal{A}}}{dx^n}$$

(n arcs groupés)

et l'on en tire la formule :

$$e^{\frac{d}{dx}} \Gamma = \Gamma + \frac{1}{1!} \left[\frac{d}{dx}, \Gamma \right] + \frac{1}{2!} \left[\frac{d}{dx}, \left[\frac{d}{dx}, \Gamma \right] \right] + \dots$$

Soit Γ un tableau et f une fonction de x , on a :

$$\frac{d}{dx} (f\Gamma) = f \frac{d\Gamma}{dx} + \frac{df}{dx} \Gamma$$

On voit que, dans le cas du produit d'une fonction ou d'un scalaire par un générateur, il n'y a pas lieu de spécifier les deux sortes d'actions.

3 - PRODUIT DE DEUX GENERATEURS

Soient 2 générateurs Γ et Λ d'arcs et P.F.O. différents.

On définit $(\Gamma\Lambda)\Gamma = \Gamma(\Lambda\Gamma)$.

Il n'existe pas de générateur inverse d'un générateur donné. En effet celui-ci devrait être tel que $\Gamma'(\Gamma\Gamma) = \Gamma$. Posons $\Gamma\Gamma = U$; l'action de Γ' sur U ne peut redonner Γ , car certains des éléments de Γ sont complètement absents de U .

Les générateurs ne commutent pas en général, même si les P.F.O. commutent.

Considérons par exemple les générateurs :

$$\Gamma_{F, G, p} = \left[\begin{array}{c} \text{. } x F + G x \text{ .} \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \\ \text{. } x p \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \downarrow \\ \text{. } x p \end{array}$$

et

$$\Gamma_{F', G', p'} = \left[\begin{array}{c} \text{. } x F' + G' x \text{ .} \\ \hline 1 \\ \downarrow 1 \\ \text{. } x p' \end{array} \right] \quad \begin{array}{c} x = 0 \\ \downarrow \\ \text{. } x p' \end{array}$$

$$\text{On a : } \Gamma_{F, G, p} = F \Gamma_{1, 0, 0} + G \Gamma_{0, 1, 0} + p \Gamma_{0, 0, 1}$$

$$\begin{aligned} \text{et } [\Gamma_{F, G, p}, \Gamma_{F', G', p'}] &= [F, F'] \Gamma_{1, 0, 0}^2 + [G \Gamma_{0, 1, 0}, F' \Gamma_{1, 0, 0}] \\ &\quad + [p \Gamma_{0, 0, 1}, F' \Gamma_{1, 0, 0}] + [F \Gamma_{1, 0, 0}, G' \Gamma_{0, 1, 0}] \\ &\quad + [G, G'] \Gamma_{0, 1, 0}^2 + [p \Gamma_{0, 0, 1}, G' \Gamma_{0, 1, 0}] \\ &\quad + [F \Gamma_{1, 0, 0}, p' \Gamma_{0, 0, 1}] + [G \Gamma_{0, 1, 0}, p' \Gamma_{0, 0, 1}] \\ &\quad + [p, p'] \Gamma_{0, 0, 1}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [F, F'] \Gamma_{1,0,0}^2 + [G, G'] \Gamma_{0,1,0}^2 + [p, p'] \Gamma_{0,0,1}^2 \\
&+ (Fp' - F'p) \Gamma_{1,0,0} \Gamma_{0,0,1} + (GF' - G'F) \Gamma_{0,1,0} \Gamma_{1,0,0} \\
&+ (FG' - F'G) \Gamma_{1,0,0} \Gamma_{0,1,0}
\end{aligned}$$

$$\text{car } \Gamma_{0,0,1} \Gamma_{0,1,0} = 0$$

$$\text{et } \Gamma_{0,1,0} \Gamma_{0,0,1} = 0$$

et le commutateur n'est nul que si, simultanément :

$$[F, F'] = 0 \qquad Fp' - F'p = 0$$

$$[G, G'] = 0 \qquad GF' - G'F = 0$$

$$[p, p'] = 0 \qquad FG' - F'G = 0$$

On voit qu'il n'est pas nécessaire que $pG' - p'G = 0$

et $Gp' - G'p = 0$

APPLICATION DU FORMALISME DES GENERATEURS ET DES TABLEAUX

A - SUR LES PRODUITS SCALAIRES DE FONCTIONS DE SPIN

I - INTRODUCTION

Nous avons présenté au chapitre I des graphes applicables à la méthode de la mésomérie. Nous allons revenir sur le graphe relatif aux fonctions de spin, caractérisé par un ensemble de traits pointillés et pleins contenus dans le cercle support.

On a placé $2n$ points sur le cercle, $2n$ étant le nombre des électrons. Au trait pointillé d'extrémité $2p$ et $2p + 1$ on a fait correspondre le "ket".

$$\left| \frac{\alpha^{2p} \beta^{2p+1} - \beta^{2p} \alpha^{2p+1}}{\sqrt{2}} \right\rangle$$

et à leur ensemble le produit direct de tous les "ket" ; de même les traits pleins représentent le produit direct de tous les "bra" et le graphe complet, le produit scalaire associé.

Lorsqu'on revient au point de départ en empruntant un trajet formé uniquement d'arêtes pleines et pointillées, on forme un "cycle", qui d'ailleurs est "simple" (1). Un graphe comprenant n arêtes et p cycles sera noté

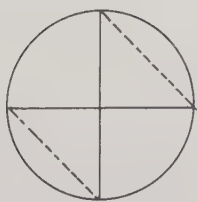
$$|n, p| \quad (p \leq n)$$

Rappelons que le graphe reste invariable :

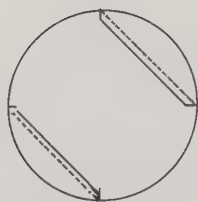
- a) par l'échange de 2 arêtes pointillées ;
- b) par une rotation de 2Π , s'il possède n arêtes pointillées ;
- c) par la permutation des points extrémités d'une même arête pointillée.

Les figures 20 et 21 donnent deux exemples simples.:

Les graphes des figures 22 et 23 seront notés respectivement $|1, 1|$, et $|0, 0|$.

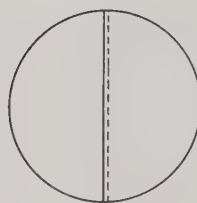


$|2, 1|$

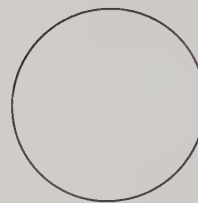


$|2, 2|$

Figures 20 et 21



$|1, 1|$



$|0, 0|$

Figures 22 et 23

Les graphes $|n, 1|$ seront dits "indécomposables". Ils seront "décomposables" dans le cas où $p > 1$.

2 - EXPRESSION DES GRAPHES DECOMPOSABLES EN FONCTION DE GRAPHES INDECOMPOSABLES

Soit B_n^p la valeur absolue du produit scalaire associé au graphe $|n, p|$.

On démontre sans peine que B_n^p est égal à $\frac{1}{2^{n-p}}$. Les B_n^p forment un ensemble $\mathcal{B}$ muni de la multiplication comme loi interne :

$$\mathcal{B}_n^p \times \mathcal{B}_{n'}^{p'} = \mathcal{B}_{n+n'}^{p+p'} \quad (1-III)$$

Soit $\mathcal{G}$ l'ensemble des graphes $|n, p|$. On peut introduire de même une loi de composition interne telle que :

$$|n, p| \omega |n', p'| = |n + n', p + p'|$$

Soit $\mathcal{A}$ l'ensemble homomorphe à $\mathcal{G}$ d'éléments A_n^p tels que

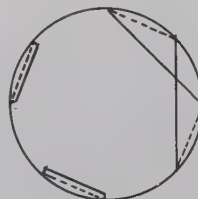
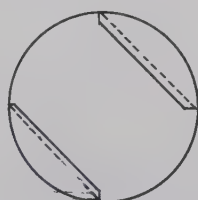
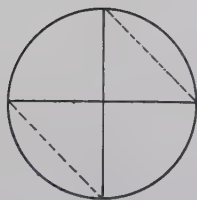
$$A_n^p + A_{n'}^{p'} = A_{n+n'}^{p+p'} \quad (2-III)$$

Par exemple :

$$|2, 1| \omega |2, 2|$$

=

$$|4, 3|$$



donne $A_2^1 + A_2^2 = A_4^3$

α étant un entier, nous pouvons en outre poser $\alpha A_i^j = A_{\alpha i}^{\alpha j}$. $\mathcal{B}$ et $\mathcal{A}$ sont homomorphes ; à la multiplication par un scalaire dans $\mathcal{A}$ correspond l'élévation à une puissance dans $\mathcal{B}$.

$\mathcal{B}$ est isomorphe de $\mathcal{G}$ mais l'intérêt de $\mathcal{H}$ est dans son élément neutre.

Un terme que A_n^p peut maintenant s'écrire :

$$A_n^p = \alpha_1 A_1^1 + \alpha_2 A_2^1 + \dots + \alpha_n A_n^1 \quad (3-III)$$

On en déduit qu'un graphe décomposable peut s'exprimer en fonction de graphes indécomposables. On a là, grâce à la considération de l'ensemble $\mathcal{H}$, un mode de classification des produits scalaires, que nous allons préciser, et qui facilite le calcul de ces produits.

Cette classification repose sur le dénombrement des expressions possibles de A_n^p en fonction des A_i^1 ($i \leq n$).

Par exemple : $A_4^2 = 2 A_2^1 = A_3^1 + A_1^1$

Nous dirons que l'ordre de décomposition est 2 pour A_4^2 . Dans le cas général, on est conduit à résoudre le système d'équations arithmétiques :

$$\begin{cases} \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + \dots + n\alpha_n = n \\ \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots + \alpha_n = p \end{cases} \quad (4-III)$$

où $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$ sont des entiers positifs ou nuls ; c'est un problème de partitions (16) (17) et (18).

Tableau des A_i^j : Considérons le tableau triangulaire d'ordre n :

$A =$

A_1^1				
A_2^1	A_2^2			
A_3^1	A_3^2	A_3^3		
A_n^1				
A_n^1	A_n^2	A_n^3		A_n^n

construit à partir de la "base" $A_1^1, A_2^1, \dots, A_n^1$, le générateur étant :

$$\left[\begin{array}{c} \cdot + A_1^1 \\ \sqrt{2} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \times = 0 \\ \cdot \times 1 \end{array} \right]$$

Soit f l'application de A dans $\mathcal{N}$, $\mathcal{N}$ étant l'ensemble des entiers auquel on a adjoint zéro, telle qu'à chaque élément de A nous fassions correspondre le nombre de décompositions possibles correspondant.

Nous obtenons un nouveau tableau triangulaire (cf Annexe 2) de même rang n , les éléments de la base étant portés par la droite $x = 0$ et tous égaux à 1 :

1									
1	1								
1	1	1							
1	2	1	1						
1	2	2	1	1					
1	3	3	2	1	1				
1	3	4	3	2	1	1			
1	4	5	5	3	2	1	1		
1	4	7	6	5	3	2	1	1	
1	5	8	9	7	5	3	2	1	1

Il est facile de montrer, en considérant le générateur de ce nouveau tableau, $f(A)$, qu'à partir d'un certain rang les éléments portés par les droites $y = x + p$ (p entier positif ou nul) sont constants et que ces points appartiennent à la droite $y = 2x + 1$. Ces éléments forment des suites ; ceux de la droite $y = 2x + 1$ en sont les points limites.

3 - ANNEXES

Notre problème comporte une étude de partitions que l'on trouve traitée par diverses méthodes dans les références (8) (9) (14) (16) (17) et (18) ainsi que dans les ouvrages d'analyse combinatoire.

Soit à résoudre l'équation :

$$\beta_1 + 2\beta_2 + 3\beta_3 + \dots + i\beta_i + \dots + p\beta_p = n, \quad (5-III)$$

Dans laquelle p , n , et β_i sont des nombres entiers positifs ou nuls.

Tout ensemble de p valeurs entières que l'on peut attribuer respectivement aux p lettres de l'ensemble $\{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p\}$ constitue une solution.

Nous nous proposons de déterminer le nombre $\nu_{p,n}$ de ces solutions pour un couple (n, p) donné.

Pour $p > n$, on voit immédiatement que $\nu_{p, n} = \nu_{n, n}$ car $\beta_{n+1}, \beta_{n+2}, \dots, \beta_c$ ne peuvent prendre que la valeur zéro.

Soit maintenant $p \leq n$: Posons $n = m \times p + q$, m étant un entier positif et q un entier tel que $0 \leq q < p$.

Pour montrer les solutions $\{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p\}$ on donne d'abord à β_p sa valeur maximum puis on diminue d'unités successives jusqu'à zéro, en cherchant chaque fois le nombre correspondant de solutions.

Avec $n = mp + q$, l'équation (1) s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{p-1} i\beta_i + p\beta_p = q + mp. \quad (6-III)$$

Si l'on donne à β_p la valeur m , il reste à résoudre l'équation :

$$\sum_{i=1}^{p-1} i\beta_i = q \quad (7-III)$$

qui a $\nu_{p-1, q}$ solutions.

Si l'on donne ensuite à β_p la valeur $m-1$, il faut de même :

$\sum_{i=1}^{p-1} i\beta_i = q + p$, qui a $\nu_{p-1, q+p}$ solutions, et ainsi de suite. Pour $\beta_p = m - \alpha$ (α entier compris entre zéro et un), il y a $\nu_{p-1, q+\alpha p}$ solutions.

Au total, on a la relation de récurrence :

$$\nu_{p, p+q} = \sum_{\alpha=0}^{m-p} \nu_{p-1, q+\alpha p} \quad (9-III)$$

relation qui s'écrit encore, en posant $k = m - \alpha$,

$$\nu_{p, n} = \sum_{k=0}^m \nu_{p-1, n - kp} \quad (10-III)$$

Elle permet de déterminer $\nu_{p, n}$ à partir de nombres du type $\nu_{p', n'}$, avec $p' \leq p$ et $n' \leq n$.

$$\text{On a aussi : } \nu_{p, n} = \nu_{p-1, n} + \nu_{p, n-p} \quad (11-III)$$

Remarquons que la formule s'applique pour $p = n$, en prenant $\nu_{0,0} = 1$ arbitrairement car ce nombre est associé à l'équation : $0 \times \beta_0 = 0$ qui est indéterminée. D'autre part, quel que soit n :

$\nu_{0, n} = 0$; $\nu_{1, n} = 1$ car l'équation $\beta_1 \times 1 = n$ a pour solution unique $\beta_1 = n$.

D'après la relation (11-III), il est possible d'obtenir une autre formule de récurrence.

On écrit successivement la relation ν_{p-n} ; $\nu_{p-1, n}$; ... , $\nu_{1, n}$. En sommant membre à membre, on obtient après simplification :

$$\nu_{p, n} = \sum_{\alpha=0}^{p-1} \nu_{p-\alpha, n-p+\alpha} \text{ pour } 1 \leq p \leq n .$$

On en tire :

$$\nu_{p, n} = \sum_{i=0}^p \nu_{i, n-i} \quad (12-III)$$

Annexe (2) : La relation (5-III) a $\nu_{p, n}$ solutions.

Considérons le système :

$$\begin{cases} \beta_1 + 2\beta_2 + 3\beta_3 + \dots + n\beta_n = n \\ \beta_1 + \dots + \beta_n = p \end{cases} \quad (13-III)$$

Nous allons démontrer par récurrence que ce système a également $\nu_{p, n}$ solutions et que ce sont les solutions de l'équation (5-III).

Il revient au même de considérer le système :

$$\begin{cases} \beta_2 + \dots + (n-p) \beta_{n-p+1} + \dots + (n-1) \beta_n = n-p \\ \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = p \end{cases} \quad (14-III)$$

ce qui équivaut, d'après l'annexe 1, au système :

$$\begin{cases} \beta_2 + \dots + (n-p) \beta_{n-p+1} = n-p \\ \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_{n-p+1} = p \end{cases} \quad (15-III)$$

Or,

$$\begin{cases} \beta_1 + 2\beta_2 + \dots + (n-p) \beta_{n-p} = n-p \\ \beta_0 + \beta_1 + \dots + \beta_{n-p} = p \end{cases} \quad (16-III)$$

La première équation de ce système a $\nu_{n-p, n-p}$ solutions et il peut encore s'écrire :

$$\begin{cases} \beta_1 + \dots + (n-p) \beta_{n-p} = n-p \\ \beta_1 + \dots + \beta_{n-p} = p - \beta_0 \end{cases} \quad (17-III)$$

Pour $\beta_0 = 0$ le système a $\nu_{p, n-p}$ solutions

Pour $\beta_0 = 1$ il a $\nu_{p-1, n-p}$ solutions

Pour $\beta_0 = 2$ il a $\nu_{p-2, n-p}$ solutions

Pour $\beta_0 = p$ il a $\nu_{1, n-p}$ solutions

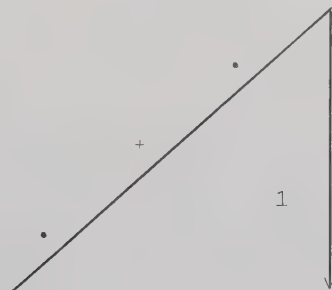
Ce qui fait en tout, en se servant de la relation (10-III) $\nu_{p, n}$ solutions.

Il est facile de voir que ces solutions sont identiques à celles de l'équation (5-III).

Annexe (3) : Soit ν le tableau rectangulaire à n lignes et p colonnes :

$$\nu = \begin{array}{ccccc} \nu_{0,0} & \nu_{0,1} & \nu_{0,2} & \nu_{0,3} & \dots \\ \nu_{1,0} & \nu_{1,1} & \nu_{1,2} & \nu_{1,3} & \dots \\ \nu_{2,0} & \nu_{2,1} & \nu_{2,2} & \nu_{2,3} & \dots \\ \nu_{3,0} & \nu_{3,1} & \nu_{3,2} & \nu_{3,3} & \dots \\ \nu_{4,0} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & & & & \end{array}$$

Les droites $x = 0$ et $y = 0$ forment la base du tableau. Les relations (10-III) et (11-III) permettent de construire le générateur de ν . Son graphe se présente sous la forme



mais l'arc oblique a une longueur variable.

Afin de mieux définir le générateur, considérons les couples (i, j) donnant les coordonnées d'un élément de ν et l'ensemble $\mathcal{N}$ des entiers avec zéro. Précisons le chemin du graphe, par l'application de $\mathcal{N}^2 \times \mathcal{N}^2$ dans $\mathcal{N}^2$ tirée de (11-III)

$$(n, p) \circ (n + p, p - 1) = (n + p, p) \quad (18-III)$$

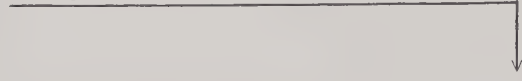
Nous complétons la définition du générateur en associant les écritures :

$$\left\{ \begin{array}{l} (n, p) \circ (n + p, p - 1) = (n + p, p) \\ \begin{array}{c} \cdot \quad \quad + \quad \quad \cdot \\ \hline \end{array} \end{array} \right. \quad (19-III)$$

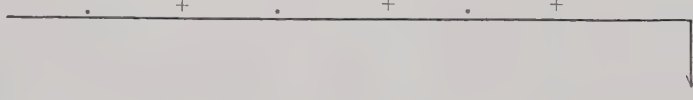
Annexe (4) : Considérons le tableau $f(A)$. L'élément $f(A)_i^j = [f(A)]_i^j$ n'est autre que v_i , $i = j$ pour $j \leq i$.

Soit d'autre part, comme précédemment, le point (i, j) de coordonnées i et j dans $f(A)$, et l'application précédente de $\mathcal{N}^2 \times \mathcal{N}^2$ dans $\mathcal{N}^2$

avec

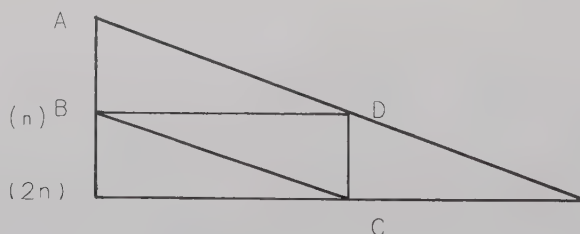
$$\left\{ \begin{array}{l} (i, j) \circ (i - j, j + 1) = (i + 1, j + 1) \\ \text{---+---} \end{array} \right. \quad (20-III)$$


celle-ci représente les arcs du générateur de $f(A)$. La base des éléments est portée par la droite $x = 0$. Ceci permet de trouver un nouveau générateur de $f(A)$ ayant toujours l'addition comme loi et comme arcs l'application dans $\mathcal{N}^2$

$$\left\{ \begin{array}{l} (i - j, 1) \circ (i - j, 2) \circ \dots \circ (i - j, j + 1) = (i + 1, j + 1) \\ \text{---+---+---+---} \end{array} \right. \quad (8) \quad (21-III)$$


Remarques : On tire de ces annexes que la somme des éléments de la $n^{\text{ième}}$ ligne du tableau $f(A)$ donne les points limites cités plus haut et portés par la $2n^{\text{ième}}$ ligne de ce même tableau.

Le tableau v à n lignes et n colonnes est complètement contenu dans un tableau $f(A)$ d'ordre $2n$.



il s'est transformé en un parallélogramme A, B, C, D.

B - SYSTEMES QUANTIQUES DE PARTICULES

I - INTRODUCTION

Soit une fonction d'onde $|\psi\rangle$ qui s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions élémentaires $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle$.

Nous allons mettre ces fonctions sous forme de tableau triangulaire.

Si l'espace de Hilbert est celui d'un système de n fonctions, il est construit à partir de l'espace $\mathcal{R}$ des fonctions monoparticulaires par antisymétrisation de n espaces identiques à $\mathcal{R}$. Cet espace est noté de façons diverses dans la littérature, par exemple :

$$P_{Sn} \mathcal{R} \otimes \mathcal{R} \otimes \dots \otimes \mathcal{R} = P_{Sn} \mathcal{R}^{(n)} \quad (22-III)$$

par Cook (1951-1953 (19) et $A\mathcal{R}^{\otimes n}$ par Kastler (1956-1961) (20) ; nous utiliserons la notation de Kastler. L'ensemble complet de fonctions de base est donné par les déterminants de Slater :

$$\begin{aligned} \Phi(r_1 \dots r_n) (x^1 \dots x^n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{r_1}(x^1) & \dots & \psi_{r_n}(x^1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{r_1}(x^n) & \dots & \psi_{r_n}(x^n) \end{vmatrix} \quad (23-III) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\text{sur toutes les} \\ \text{permutations } x_1 \dots x_n} \varepsilon^{x_1 \dots x_n} \psi_{r_1}(x^1) \dots \psi_{r_n}(x^n), \end{aligned}$$

où le déterminant est écrit en utilisant les densités de Levi-Civita $\varepsilon^{x^1 \dots x^n}$ qui prennent les valeurs $-1, 0, 1$, suivant que $x^1 \dots x^n \dots$ est une permutation impaire, identique ou paire respectivement de l'ordre primitif.

Soit alors un tableau colonne d'ordre $n!$, nous aurons pour base $\psi_{r_1}(x^1) \dots \psi_{r_n}(x^n)$, les autres éléments étant pris nuls.

Faisons agir $(n!-1)$ fois sur ce tableau le générateur

$$\mathcal{X} = \begin{bmatrix} \vdots & \cdot \\ \cdot x^1 & \cdot x^1 \end{bmatrix}$$

et ensuite le générateur

$$\mathcal{X}^E = \begin{bmatrix} \vdots & \cdot \\ \cdot x \varepsilon^{x^1 \dots x^n} & \cdot x E \end{bmatrix}$$

avec P.F.O. tableau (E est ici la permutation identique ; le tableau de la P.F.O. est donné par les $n!-1$ densités non nulles).

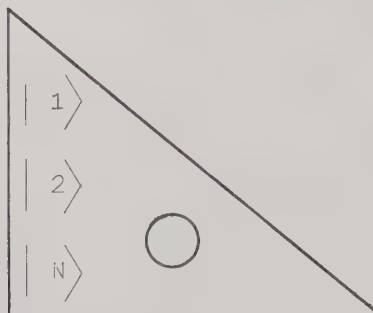
La trace de ce tableau colonne est ainsi égale à $\sqrt{n!} \Phi(r_1 \dots r_n) (x^1 \dots x^n)$

2 - POSTULATS DE BASE

Comme précédemment, considérons maintenant les éléments de ce tableau

colonne comme la base d'un tableau triangulaire d'ordre $N = \sqrt{n!}$, celle-ci étant portée par la droite $x = 0$.

On a le tableau triangulaire ci-dessous dont les seuls éléments non nuls sont ceux de la base.



Faisons agir sur ce tableau le générateur

$N - 1$ fois.

$$\Gamma_{1,1} = \left[\begin{array}{c|c} \cdot \times 1 & x=0 \\ \hline \cdot \times 1 \end{array} \right]$$

Nous obtenons un tableau T .

Ainsi, à un ensemble de fonctions d'onde monoparticulaires, nous ferons correspondre un tableau T .

On convient de caractériser la fonction d'onde $|\psi\rangle$ par ce tableau T .

Celui-ci, du fait de la disposition des éléments et de la possibilité de transformation de ceux-ci par les opérations définies au chapitre II, renferme un potentiel d'information que la fonction d'onde $|\psi\rangle$ écrite sous la forme de déterminant de Slater, ne contient pas.

A une observable A , nous ferons correspondre le générateur

$$\Gamma_{A,1} = \left[\begin{array}{c|c} \cdot \times A & x=0 \\ \hline \cdot \times 1 \end{array} \right]$$

Ce postulat est choisi de façon à généraliser la définition habituelle des observables.

Remarque : Dans tout ce qui suivra, nous garderons la même lettre majuscule pour les générateurs possédant des arcs identiques surmontés d'opérations identiques. En bas à droite de cette lettre, sera portée la P.F.O.

La P.F.O. de la base est 1 ; ainsi la base du tableau est conservée, on

pourra revenir au tableau, en faisant agir un autre générateur du genre Γ (quoique celui-ci ne possède jamais d'inverse). On pourra aussi passer à un autre tableau sans revenir au tableau primitif.

- Il faut bien remarquer que le tableau triangulaire n'est pas une fonction d'onde,

- Le générateur hamiltonien s'écrit : $\Gamma_{H,1} = \left[\begin{array}{cc} \cdot xH & x=0 \\ \searrow & \bullet \\ & \cdot x1 \end{array} \right]$, soit :

$$\Gamma_{H,1} = H \Gamma_{1,0} + \Gamma_{0,1} = - \vec{\nabla} \Gamma_{\vec{\nabla},1} + \Gamma_{V,1} \quad (24-III)$$

dans un système d'unité approprié (ici V représente l'ensemble des termes potentiels).

- Commutateur de 2 générateurs : $[\Gamma_{A,1}, \Gamma_{B,1}] = [A, B] \Gamma_{1,0}^2 + (A-B) \Gamma_{1,0} \Gamma_{0,1}$

Par exemple si : $A = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ et $B = x$, d'après ce que nous avons vu au chapitre 2, nous avons :

$$\left[\Gamma_{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, 1}, \Gamma_{x, 1} \right] = \frac{\hbar}{i} \Gamma_{1,0}^2 + \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - x \right) \Gamma_{1,0} \Gamma_{0,1}$$

Si A et B commutent, alors :

$$[\Gamma_{A,1}, \Gamma_{B,1}] = (A-B) \Gamma_{1,0} \Gamma_{0,1}$$

Soit par exemple $A = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ et $B = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_2$ avec $[\vec{\nabla}_1, \vec{\nabla}_2] = 0$

Si $\vec{\nabla}_1$ et $\vec{\nabla}_2$ se rapportent à 2 particules, on a :

$$[\Gamma_{\vec{\nabla}_2, 1}, \Gamma_{\vec{\nabla}_1, 1}] = (\vec{\nabla}_1 - \vec{\nabla}_2) \Gamma_{1,0} \Gamma_{0,1}$$

3 - CALCUL DE L'ENERGIE

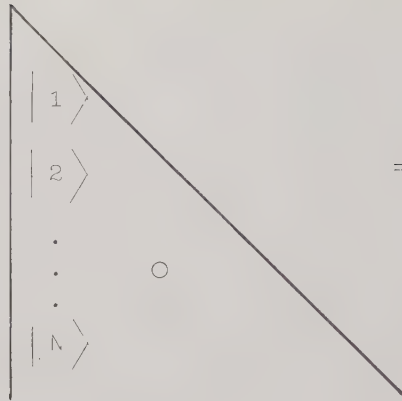
Considérons le générateur Λ tel que :

$$\text{---}\wedge\text{---} = \left[\begin{array}{ccc} \cdot x < 1 & x = 1 & x = 0 \\ \searrow \sqrt{2} & \bullet & \bullet \\ & \cdot x < 1 & \cdot x < 1 \end{array} \right]$$

Nous allons préciser les vecteurs "bra", qui appartiennent à une P.F.O.T.

Pour cela considérons

$$C = \Gamma_{n,1} \Gamma_{1,1}^{n-1}$$



$$= \begin{matrix} & a^j \\ & | \\ & \end{matrix}$$

$$= \Gamma_{U,1} T$$

et

$$U = \begin{matrix} & a^j \\ & | \\ a_i & \end{matrix}$$

Les composantes de Λ sont de 3 types :

$$(\Lambda)_{0,j} = \begin{bmatrix} x = 0 \\ \bullet \\ \cdot \quad x \quad a_j^1 \end{bmatrix}$$

$$(\Lambda)_{1,j} = \begin{bmatrix} x = 1 \\ \bullet \\ \cdot \quad x \quad a_j^2 \end{bmatrix}$$

$$(\Lambda)_{i,j} = \begin{bmatrix} \searrow \\ \cdot \quad x \quad a_j^i \end{bmatrix}$$

(25-III)

pour $i \neq 0$ et 1

Soit Q l'opérateur de conjugaison pour $x \geq 2$ et l'opérateur nul pour $x=0$ ou 1 et C le tableau $\begin{bmatrix} C_j \\ i \end{bmatrix}$. Nous postulerons que l'énergie s'écrit :

$$E = \frac{\langle C \dot{X} (1+Q) \Lambda \Gamma_{H,1} T \rangle}{\langle C \dot{X} (1+Q) \Lambda T \rangle}$$

(26-III)

C - PERTURBATIONS DANS LES SYSTEMES A PLUSIEURS PARTICULES

I - INTRODUCTION

On peut considérer des opérateurs linéaires dépendant d'un ou plusieurs paramètres comme des fonctions par rapport à ces paramètres et obtenir une méthode

de permutation par différenciation de ces opérateurs (21).

Ci-dessous la méthode dite "parameter differentiation" (P.D.M.) est appliquée au formalisme précédemment présenté.

Notations :

λ : paramètre réel

$H(\lambda)$: opérateur linéaire dont les valeurs propres forment un ensemble complet.
Ce sera l'hamiltonien du système global pour la valeur λ du paramètre :

$H = H^{(0)} + \lambda V$. Il n'y aura de perturbation qu'au premier ordre.

Pour $\lambda = 0$, on a $H = H^{(0)}$

$E_i(\lambda)$ i^{ème} valeur propre de H . Pour $\lambda = 0$ ce sera $E_i(0)$ $\Gamma_{H,1}$ générateur associé à l'hamiltonien H .

T_i tableau associé à la i^{ème} valeur propre, que l'on écrira aussi :
 $T(|i, \lambda, \alpha\beta\rangle)$ en faisant apparaître un élément de T , ce qui est commode pour les calculs (α, β : coordonnées d'un élément de T).

$(1+Q)\Lambda$ peut se décomposer en une somme de 4 générateurs :

$\Lambda \leq |0,0\rangle + \Lambda_{0, <1,0\rangle} + \Lambda_{0,0, <1\rangle} + \Lambda_{<1, \times 0,0,0\rangle}$ ce que nous écrirons :

$s \Lambda(|i, \lambda, T_{\mu\nu}|)$ où $\Lambda(|i, \lambda, T_{\mu\nu}|)$ est un des 4 générateurs précédents ; s signifie que l'on fait la somme de ces 4 générateurs. $T_{\mu\nu}$ sera l'élément $\mu\nu$ de T_i si le vecteur d'état est le i^{ème}. En définitive, ceci signifie que le vecteur d'état appartenant à la P.F.O.T., dépend de λ , qu'il est placé au point de coordonnées (μ, ν) de T_i , et tel que (μ, ν) est lié à $(\alpha, \beta) \in U$ par la correspondance établie précédemment (25-III).

L'hamiltonien dont $|i, \lambda, T_{\mu\nu}\rangle$ est vecteur propre sera désigné par :
 $h_{T_{\mu\nu}}(\lambda)$. Il sera de la forme : $h_{T_{\mu\nu}}(\lambda) = h_{T_{\mu\nu}}^{(0)} + \lambda v_{T_{\mu\nu}}$.

Il ne faut pas oublier que les fonctions d'onde élémentaires ci-dessus sont multipliées par un facteur de phase de façon que soit vérifiée la relation :

$$\langle i, \lambda, T_{\mu\nu} | \frac{\partial |i, \lambda, T_{\mu\nu}\rangle}{\partial \lambda} = 0$$

2 - 1^{ère} METHODE

Suivant Aizu (21), développons $E_i(\lambda)$ en série de Taylor :

$$E_i(\lambda) = E_i(0) + \lambda \frac{\partial E_i(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 E_i(0)}{\partial \lambda^2} + \dots$$

Or :
$$E_i = \frac{\langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle}{\langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_i \rangle} \text{ et, en posant } m = \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_i \rangle,$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial \lambda} = \frac{1}{m} \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial}{\partial \lambda} (\Gamma_{H,1} \Gamma_i) \rangle - \frac{1}{m^2} \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial}{\partial \lambda} (\Lambda_i \Gamma_i) \rangle \times \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle$$

$$= \frac{1}{m} \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{\frac{\partial H}{\partial \lambda}} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right)$$

$$- \frac{1}{m^2} \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right)$$

et

$$\frac{\partial^2 E_i}{\partial \lambda^2} = \frac{1}{m} \left\{ \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial^2 \Lambda_i}{\partial \lambda^2} \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{V,0} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right.$$

$$+ \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{V,0} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{V,0} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle$$

$$+ \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{V,0} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial \lambda^2} \rangle - \frac{1}{m} \left[\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle \right.$$

$$\left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right) + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{V,0} \Gamma_i \rangle \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle \right.$$

$$\left. + \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right) + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right)$$

$$+ \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial^2 \Lambda_i}{\partial \lambda^2} \Gamma_i \rangle + 2 \langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial \lambda^2} \rangle \right) \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle$$

$$+ \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right) \times \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{V,0} \Gamma_i \rangle \right.$$

$$\left. + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right] + \frac{2}{m^2} \left(\langle C \dot{\Lambda}_i \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} \Gamma_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \lambda} \rangle \right)^2$$

$$\times \langle C \dot{\Lambda}_i \Lambda_i \Gamma_{H,1} \Gamma_i \rangle \left. \right\}$$

De (21) on tire :

$$\frac{\partial |i,0\rangle}{\partial \lambda} = \sum_{j \neq i} |j,0\rangle \frac{\langle j,0 | v | i,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 |i,0\rangle}{\partial \lambda^2} &= \sum_{j \neq i} |j,0\rangle \left[2 \sum_{k \neq i} \frac{\langle j,0 | v | k,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} \frac{\langle k,0 | v | i,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{\langle j,0 | v | i,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} \frac{\langle i,0 | v | i,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} \right] - |i,0\rangle \sum_{k \neq i} \left| \frac{\langle i,0 | v | k,0 \rangle}{\epsilon_i^{(0)} - \epsilon_k^{(0)}} \right|^2 \end{aligned}$$

Ainsi on aura :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_i}{\partial \lambda} &= \frac{\partial (|i,0,\alpha\beta\rangle)}{\partial \lambda} = T \frac{\partial |i,0,\alpha\beta\rangle}{\partial \lambda} \\ &= \sum_{j \neq i} T (|j,0,\alpha\beta\rangle) T (\langle j,0,\alpha\beta |) T \left[\frac{v_{\alpha\beta}}{(\epsilon_{\alpha\beta})_i^{(0)} - (\epsilon_{\alpha\beta})_j^{(0)}} \right] T |i,0,\alpha\beta\rangle \\ &= \sum_{j \neq i} T_j T_j^* T \left[\frac{v_{\alpha\beta}}{(\epsilon_{\alpha\beta})_i^{(0)} - (\epsilon_{\alpha\beta})_j^{(0)}} \right] T_i \\ &= \sum_{j \neq i} T_{i,j} \end{aligned}$$

Les T se multiplient comme leurs éléments (chapitre 2). On écrira de même :

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial \lambda^2} = T \left(\frac{\partial^2 |i,0,\alpha\beta\rangle}{\partial \lambda^2} \right) = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} T_{i,j,k}$$

Considérons maintenant : $\Lambda_i = \Lambda (\langle i,0, T_{\mu\nu} |)$

On aura :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda_i}{\partial \lambda} &= \Lambda \left(\frac{\partial \langle i,0, T_{\mu\nu} |}{\partial \lambda} \right) \\ &= \Lambda \left[\sum_{j \neq i} \frac{\langle i,0, T_{\mu\nu} | v_{T_{\mu\nu}} | j,0, T_{\mu\nu} \rangle}{(\epsilon_{T_{\mu\nu}})_i^{(0)} - (\epsilon_{T_{\mu\nu}})_j^{(0)}} \langle j,0, T_{\mu\nu} | \right] \\ &= \sum_{j \neq i} \Lambda_{i,j} \end{aligned}$$

Nous pourrions aussi calculer $\frac{\partial^2 \Lambda_i}{\partial \lambda^2}$, nous ne développerons pas son expression qui est longue, mais le calcul reste le même, et pour alléger l'écriture nous poserons :

$$\frac{\partial^2 \Lambda_i}{\partial \lambda^2} = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \Lambda_{i,j,k}$$

Nous pouvons donc écrire maintenant :

$$\begin{aligned} E_i(\lambda) = & \frac{\langle C \dot{\Lambda}_i(0) \cdot \Gamma_H(0), 1 \cdot T_i(0) \rangle}{\langle C \dot{\Lambda}_i(0) T_i(0) \rangle} \\ & + \frac{\lambda}{\langle C \dot{\Lambda}_i T_i \rangle} \left\{ \left[\sum_{j \neq i} \langle C \dot{\Lambda}_{i,j} \Gamma_H(0), 1 \cdot T_i \rangle + \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_H(0), 1 \cdot T_{i,j} \rangle \right] \right. \\ & + \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_{V,0} T_i \rangle - \frac{1}{\langle C \dot{\Lambda}_i T_i \rangle} \left[\sum_{j \neq i} (\langle C \dot{\Lambda}_{i,j} T_i \rangle \right. \\ & \left. \left. + \langle C \dot{\Lambda}_i T_{i,j} \rangle \right) \langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_H(0), 1 \cdot T_i \rangle \right] \left. \right\} - \dots \end{aligned}$$

3 - 2^{ème} METHODE

On développe directement les $\Lambda_i(\lambda)$ et $T_i(\lambda)$ en série de Taylor en fonction du paramètre λ .

Comme nous aurons besoin de distinguer les $\Lambda_i(\lambda)$ en fonction de λ pour la valeur λ et pour la valeur 0, nous les écrirons respectivement $\Lambda_i(\lambda)$ et $\Lambda_i(0)$; il en sera de même pour les T_i .

Ainsi :

$$\Lambda(\langle i, \lambda, T_{\mu\nu} |) = \Lambda(\langle i, 0, T_{\mu\nu} |) + \lambda \frac{\partial \Lambda_i(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 \Lambda_i(0)}{\partial \lambda^2} + \dots$$

et

$$T(|i, \lambda, \alpha\beta\rangle) = T(|i, 0, \alpha\beta\rangle) + \lambda \frac{\partial T_i(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 T_i(0)}{\partial \lambda^2} + \dots$$

D'autre part :

$$\begin{aligned} \Lambda_i(\lambda) \Gamma_{H,1} T_i(\lambda) &= \left[\Lambda_i(0) + \lambda \frac{\partial \Lambda_i(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 \Lambda_i(0)}{\partial \lambda^2} + \dots (\Gamma_{H,1}^{(0)} + \lambda \Gamma_{V,0}) \right] \times \\ &\quad \left[T_i(0) + \lambda \frac{\partial T_i(0)}{\partial \lambda} + \frac{\lambda^2}{2!} \frac{\partial^2 T_i(0)}{\partial \lambda^2} + \dots \right] \\ &= \Lambda_i(0) \Gamma_{H,1}^{(0)} T_i(0) + \lambda \left[\frac{\partial \Lambda_i(0)}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1}^{(0)} T_i(0) + \Lambda_i(0) \Gamma_{V,0} T_i(0) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \Lambda_i(o) \Gamma_{H,1}^{(o)} \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} \left] + \frac{\lambda^2}{2!} \left[\Lambda_i(o) \Gamma_{H,1}^{(o)} \frac{\partial^2 T_i(o)}{\partial \lambda^2} + \frac{\partial^2 \Lambda_i(o)}{\partial \lambda^2} \Gamma_{H,1}^{(o)} T_i(o) \right. \\
& + 2 \frac{\partial \Lambda_i(o)}{\partial \lambda} \Gamma_{H,1}^{(o)} \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} + 2 \Lambda_i(o) \Gamma_{V,o} \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} + 2 \frac{\partial \Lambda_i(o)}{\partial \lambda} \Gamma_{V,o} T_i(o) \\
& \left. + 2 \Lambda_i(o) \Gamma_{V,o} \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} \right] + \dots
\end{aligned}$$

de même :

$$\begin{aligned}
\Lambda_i(\lambda) T_i(\lambda) = & \Lambda_i(o) T_i(o) + \lambda \left[\frac{\partial \Lambda_i(o)}{\partial \lambda} T_i(o) + \Lambda_i(o) \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} \right] + \frac{\lambda^2}{2!} \left[\Lambda_i(o) \frac{\partial^2 T_i(o)}{\partial \lambda^2} \right. \\
& \left. + 2 \frac{\partial \Lambda_i(o)}{\partial \lambda} \frac{\partial T_i(o)}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \Lambda_i(o)}{\partial \lambda^2} T_i(o) \right] + \dots
\end{aligned}$$

Posons : $Y_i^{(o)} = \Lambda_i(o) \Gamma_{H,1}^{(o)} T_i(o)$

$Y_i^{(1)}$: coefficient de λ dans le développement de
 $\Lambda_i(\lambda) \Gamma_{H,1} T_i(\lambda)$

$Y_i^{(2)}$: coefficient de $\frac{\lambda^2}{2!}$ dans le même développement

$W_i^{(o)}$: coefficient de $\lambda^{(o)}$ dans le développement de
 $\Lambda_i(\lambda) T_i(\lambda)$

$W_i^{(1)}$: coefficient de λ dans ce même développement égal à

$$\sum_{j \neq i} [\Lambda_{i,j}^{(o)} T_i(o) + \Lambda_i(o) T_{i,j}(o)]$$

Considérons l'expression : $\frac{1}{\langle C \dot{X} \Lambda_i(\lambda) T_i(\lambda) \rangle}$

$$= \frac{1}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle + \lambda [\langle C \dot{X} W^{(1)} \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle C \dot{X} W^{(2)} \rangle + \dots]}$$

$$= \frac{1}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle} \left[\frac{1}{1 + \lambda \frac{\langle C \dot{X} W^{(1)} \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle C \dot{X} W^{(2)} \rangle + \dots}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle}} \right]$$

$$\begin{aligned}
= & \frac{1}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle} \left[1 - \lambda \frac{\langle C \dot{X} W^{(1)} \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle C \dot{X} W^{(2)} \rangle}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle} \right. \\
& \left. + \lambda^2 \left(\frac{\langle C \dot{X} W^{(1)} \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle C \dot{X} W^{(2)} \rangle}{\langle C \dot{X} W^{(o)} \rangle} \right)^2 + \dots \right]
\end{aligned}$$

On peut aussi avoir l'expression de E_i en fonction des puissances croissantes de λ :

$$E_i = \frac{\langle C \dot{X} \Lambda_i(\lambda) \Gamma_{H,1} T_{i,1} T_i(\lambda) \rangle}{\langle C \dot{X} \Lambda_i(\lambda) \Gamma_i(\lambda) \rangle}$$

$$= \frac{\langle C \dot{X} Y_i(0) + \lambda Y_i(1) + \frac{\lambda^2}{2!} Y_i(2) + \dots \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \left[1 + \lambda \frac{\langle C \dot{X} W_i(1) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} + \frac{\lambda}{2} \frac{\langle C \dot{X} W_i(2) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} + \lambda^2 \left(\frac{\langle C \dot{X} W_i(1) \rangle + \frac{\lambda}{2} \langle C \dot{X} W_i(2) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \right)^2 + \dots \right]$$

$$= \frac{\langle C \dot{X} Y_i(0) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} + \frac{\lambda}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \left(\langle C \dot{X} Y_i(1) \rangle - \frac{\langle C \dot{X} W_i(1) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \right)$$

$$+ \frac{\lambda^2}{2!} \frac{1}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \left[\langle C \dot{X} Y_i(2) \rangle - \frac{\langle C \dot{X} W_i(2) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \right.$$

$$\left. - 2 \frac{\langle C \dot{X} Y_i(1) \rangle \langle C \dot{X} W_i(1) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} + 2 \left(\frac{\langle C \dot{X} W_i(1) \rangle}{\langle C \dot{X} W_i(0) \rangle} \right)^2 \right] + \dots$$

D - EQUATION DE SCHRODINGER ET GENERATEURS

Soit $A \in \mathcal{H}$, espace hermitien
et $\lambda \in \mathcal{C}$, corps des complexes.

Au générateur $\Gamma_{A,\lambda}$ défini au paragraphe (2) faisons correspondre les éléments $\Omega_{A,\lambda} = A \Omega_{1,0} + \lambda \Omega_{0,1}$ que nous appellerons également générateurs.

Nous avons $\Omega_{A,\lambda} + \Omega_{A',\lambda} = \Omega_{A+A'}, \lambda+\lambda'$

$$\mu \Omega_{A,\lambda} = \Omega_{\mu A, \mu \lambda} \quad (\mu \in \mathcal{C})$$

Les $\Omega_{1,0}$ et $\Omega_{0,1}$ forment ainsi la base d'un espace vectoriel de dimension 2, $\mathcal{U}$, l'élément neutre pour l'addition est $\Omega_{0,0}$.

Si A appartient à $\mathcal{H}$

$\Omega_{A,\lambda}$ appartient à $(\mathcal{H} \times \mathcal{C}) \times \mathcal{U}$. $\mathcal{H}$ et $\mathcal{U}$ sont 2 espaces vectoriels construits sur le même corps, ainsi leur produit est un espace vectoriel. La multiplication définie sur les Γ ne correspond pas à une loi interne pour les Ω .

Faisons le produit $\mathcal{U} * \mathcal{U} = \mathcal{U}^2$

La base du nouvel espace vectoriel est $\Omega_{1,0}^2$; $\Omega_{1,0} \cdot \Omega_{0,1}$; $\Omega_{0,1} \cdot \Omega_{1,0}$; $\Omega_{0,1}^2$. Nous identifions $\Omega_{0,1} \Omega_{1,0}$ avec $\Omega_{0,0}$ d'après la correspondance avec les Γ c'est le vecteur nul.

Considérons les 3 vecteurs non nuls.

Soit V un espace vectoriel et $\mathcal{L}(V, V)$ l'ensemble des applications linéaires de V dans V . Celles-ci constituent également un espace vectoriel auquel on donne une structure d'algèbre $\mathcal{A}$ par une loi multiplicative (22).

Considérons maintenant l'ensemble des applications linéaires de $\mathcal{A}$ dans $\mathcal{A}$, $\mathcal{L}(\mathcal{A}, \mathcal{A}) = \mathcal{A}_s$; ce nouvel ensemble possède une structure l'algèbre appelée par Crawford "super algèbre" (23) et (24).

Soit Φ un élément de $\mathcal{A}$; Φ est sensé définir un état en Mécanique Quantique. L'opérateur l'état va jouer le rôle du vecteur d'état en représentation habituelle.

Définissons k , super opérateur hamiltonien du système et s , observable, définie dans $\mathcal{A}$. Il leur correspond dans $\mathcal{A}$ les opérateurs K et S leurs générateurs associés sont :

$$\begin{aligned} \Omega_{s,1} &; \Omega_{S,1} \\ \Omega_{k,1} &; \Omega_{K,1} \end{aligned}$$

De l'équation $i \hbar \frac{ds}{dt} = i \hbar \frac{\partial s}{\partial p} + [s, k]$ et de la relation :

$[\Omega_{A,1}, \Omega_{B,1}] = [A, B] \Omega_{1,0}^2 + (A - B) \Omega_{1,0} \Omega_{0,1}$ où A et $B \in \mathcal{A}$ ou $\mathcal{A}_s$ on tire d'après les relations

$$i \hbar \Omega_{\frac{ds}{dt}, 1} \Omega_{1,0} = i \hbar \Omega_{\frac{ds}{dt}, 1} \Omega_{1,0} + [\Omega_{s,1}, \Omega_{k,1}] - (s - k) \Omega_{1,0} \Omega_{0,1}$$

et à l'équation $i \hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = k \Phi$

on fait correspondre l'équation :

$$i \hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} \Omega_{1,0}^2 = [\Omega_{K,1}, \Omega_{\Phi,1}] - (K - \Phi) \Omega_{1,0} \Omega_{0,1}$$

Telle est l'écriture de l'équation de Schrodinger en utilisant les 2 formalismes, opérateur d'état et générateur.

Si U est l'opérateur statistique de Von Neumann (23) ($U \in \mathcal{A}$) alors $U = \Phi^2$.

$$\text{et } i \hbar \frac{\partial U}{\partial t} \Omega_{1,0}^2 = [\Omega_{U,1}, \Omega_{\Phi,1}] - (U - \Phi) \Omega_{1,0} \Omega_{0,1}$$

Nous voyons, grâce à ce formalisme, apparaître la différence de deux opérateurs d'état ; ceci est intéressant pour une méthode de perturbation. En particulier on peut s'arranger pour que $k - \Phi = W$ où W est la partie diagonale de l'opérateur "level-shift" de Watson (25).

De même, le commutateur, dans cette même équation, peut conduire à des écritures entrant dans le cadre de l'algèbre de Lie, en particulier les développements du genre de ceux de Primas (24).

Ces techniques offrent l'avantage de fournir une approximation toujours unitaire à tous les ordres.

A - GENERALISATION DE LA METHODE "PARAMETER-DIFFERENTIATION"

I - EMPLOI DE PARAMETRES VECTORIELS

Les paramètres seront réels ; les opérateurs sont fonction de ces paramètres. Si l'un des paramètres varie, les opérateurs linéaires et les fonctions de ces opérateurs varient aussi.

On supposera dans la suite que les valeurs propres des opérateurs linéaires sont discrètes et non dégénérées (cette hypothèse n'est pas absolument nécessaire pour tous les théorèmes qui suivent).

Notations :

$\vec{j}$ paramètre réel de composantes

μ autre paramètre réel.

H , opérateur hermitien dont les valeurs propres forment un ensemble complet.

E_i i ème valeur propre de H .

$|i\rangle$ vecteur propre normalisé de H correspondant à la valeur propre de E_i

$f(z)$ fonction de z qui est un nombre complexe quand z est nombre complexe et qui est un opérateur linéaire quand z est un opérateur linéaire.

$\otimes$ signifiera produit direct ou tensoriel.

Dans ce qui suit nous prendrons $\langle i | i \rangle = 1$

$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ sera l'opérateur $\sum_{i=1}^p \vec{e}_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i}$

($\vec{e}_i$ vecteur unitaire de R^p).

Relation I

Faisons agir l'opérateur $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ sur chaque membre de l'équation :

$$f(E_i) = \langle i | f(H) | i \rangle .$$

On a : $\vec{\nabla}_{\lambda} f(E_i) = \vec{\nabla}_{\lambda} \langle i | f(H) | i \rangle$ et suivant Salem et Aizu :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_{\lambda}(E_i) \times \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} &= \vec{\nabla}_{\lambda} \langle i | f(H) | i \rangle + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(f(H)) | i \rangle + \langle i | f(H) \vec{\nabla}_{\lambda} | i \rangle \\ &= \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(f(H)) | i \rangle \quad \text{car } \langle i | i \rangle = 1 \end{aligned}$$

Ainsi : $\vec{\nabla}_{\lambda} E_i = \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | i \rangle$

Relation 2 :

Soit $[f(H), H] = 0$

ou $f(H)H = Hf(H)$

Faisons agir $\vec{\nabla}_{\lambda}$ sur les 2 membres de l'égalité ci-dessus :

$$\vec{\nabla}_{\lambda}[f(H)]H + f(H)\vec{\nabla}_{\lambda}H = \vec{\nabla}_{\lambda}(H)f(H) + H\vec{\nabla}_{\lambda}[f(H)]$$

Multiplions chaque membre de cette équation par $|i\rangle$ à gauche et par $|j\rangle$

à droite :

$$\begin{aligned} &\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}[f(H)] | j \rangle E_j + f(E_i) \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | j \rangle \\ &= \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | j \rangle f(E_j) + E_i \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | j \rangle \\ &\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}[f(H)] | j \rangle = \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | j \rangle \end{aligned}$$

Si $j = i$, on en tire immédiatement :

$$\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}[f(H)] | i \rangle = \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | i \rangle$$

Relation 3 :

Nous faisons agir $\vec{\nabla}_{\lambda}$ sur $\langle i | H | j \rangle$ ainsi que sur $\langle i | j \rangle$ qui sont nuls.

on obtient : $\vec{\nabla}_{\lambda}(\langle i |) | j \rangle = \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | j \rangle}{E_i - E_j}$

et $\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(| j \rangle) = \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}(H) | i \rangle}{E_i - E_j}$

Relation 4 :

Soit $g_i(\vec{\lambda}) = \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}(| i \rangle)$

$$\text{et } g_i(\vec{\lambda}) = (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \cdot \langle i |) | i \rangle$$

$$\text{On a : } g_i(\vec{\lambda}) + g_i^*(\vec{\lambda}) = 0$$

$$\text{Soit : } \overline{| i \rangle} = e^{i\theta_i(\vec{\lambda})} | i \rangle$$

$\theta_i(\vec{\lambda})$ étant une fonction réelle de $\vec{\lambda}$.

$$\text{On a : } \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (\overline{| i \rangle}) = g_i(\vec{\lambda}) + i \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$$

$$\text{Si } \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \theta_i(\vec{\lambda}) = i g_i(\vec{\lambda})$$

$g_i(\vec{\lambda})$ étant imaginaire pur, $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \theta_i(\vec{\lambda})$ est réel et $\theta_i(\vec{\lambda})$ est réel.

$$\text{Ainsi on peut choisir } \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (\overline{| i \rangle}) = 0$$

Nous supposons par la suite que cette condition est toujours réalisée.

Relation 5 :

$$\text{De } \sum_i | i \rangle \langle i | = 1 \text{ et de la relation (3), on tire :}$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} | i \rangle = \sum_{j \neq i} | j \rangle \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle}{E_i - E_j}$$

$$\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \langle i | = \sum_{j \neq i} \langle j | \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle}{E_i - E_j}$$

$$\text{et } \left| \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (| i \rangle) \right|^2 = \sum_{j \neq i} \left| \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \right|^2$$

Relation 6 :

Calculons $(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) E_i$. D'après la remarque ci-dessus :

$$(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) A = \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} A)$$

$$\text{et } (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) (A B) = \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes [\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (A B)]$$

$$= \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes [(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} A) B + A \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (B)]$$

$$= \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes [(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} A) B] + \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes (A \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (B))$$

$$= [(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) A + 2 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (A) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (B) + A [(\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) B]$$

D'après la relation (5) et la référence (21) on a aussi :

$$\begin{aligned}
 (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) E_i &= \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes (\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle) \\
 &= \vec{\nabla}_{\lambda} (\langle i |) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
 &+ \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
 &+ \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} | i \rangle \\
 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
 &+ \sum_{j \neq i} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \otimes \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_i - E_j}
 \end{aligned}$$

Finalement :

$$2 \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} () | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} + \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) (H) | i \rangle$$

Relation 7 :

$$\text{On se propose de calculer : } (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) E_i = \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} E_i$$

On a successivement en tenant compte des relations (5) et (6) :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} E_i &= \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} E_i) \\
 &= 2 \sum_{j \neq i} \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \left[\frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
 &+ \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \left[\langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) (H) | i \rangle \right] \\
 &= 2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i - E_j} \left[\vec{\nabla}_{\lambda} (\langle i |) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \right. \\
 &+ \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
 &+ \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} () | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
 &+ \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (\langle j | \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | i \rangle \\
& + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (| i \rangle) \Big] \\
& + \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (\langle i |) \otimes (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | i \rangle \\
& + \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | i \rangle \\
& + \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (| i \rangle) \\
& - 2 \sum_{j \neq i} \frac{\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (E_i - E_j)}{(E_i - E_j)^2} \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes^3 E_i &= 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_i - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \right. \\
& \quad \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle \\
& \quad + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle \Big] \\
& + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_j - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \right. \\
& \quad \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \\
& \quad \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle \Big] \\
& + 2 \sum_{j \neq i} \left[\frac{\langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle \right. \\
& \quad + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \left. \frac{\langle j | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
& - 2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{(E_i - E_j)^2} [\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (E_i - E_j)] \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j \neq i} \left[\frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \otimes \langle j | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot}) (H) | i \rangle \right. \\
& + \left. \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot}) (H) | j \rangle \otimes \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} (H) | i \rangle \\
& = 4 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_i - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \right. \\
& \quad \left. \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \right] \\
& + 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_j - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \right. \\
& \quad \left. \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \right] \\
& + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \Big] \\
& + 3 \sum_{j \neq i} \left[\frac{\langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot}) (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \right. \\
& + \left. \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \otimes \frac{\langle j | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot}) (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
& - \sum_{j \neq i} \frac{1}{(E_i - E_j)^2} \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (E_i - E_j) \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \\
& \quad + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} (H) | i \rangle .
\end{aligned}$$

Mais : $\vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (E_i - E_j) = \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle - \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle$

et $2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_j - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | j \rangle \right.$

$$\begin{aligned}
& \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \\
& + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \\
& \left. \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{-2}{(E_i - E_j)^2} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
&\quad \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
&+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} \frac{1}{E_i - E_j} \frac{1}{E_j - E_k} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \right. \\
&\quad \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
&\quad \left. + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \right]
\end{aligned}$$

et en considérant

$$\begin{aligned}
&2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{(E_i - E_j)^2} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \\
&+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} \frac{1}{(E_i - E_j)(E_j - E_k)} \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \right. \\
&\quad \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
&\quad \left. + \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \right. \\
&\quad \left. \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \right] \\
\text{et } &2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i - E_j)(E_i - E_k)} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \\
&\quad \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

que l'on écrit :

$$\begin{aligned}
&2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} \frac{1}{(E_i - E_j)^2} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
&+ 2 \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq j \\ k \neq i}} \frac{1}{(E_i - E_j)(E_i - E_k)} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \\
&\quad \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

On voit que les sommes sont égales après avoir vérifié l'identité :

$$\sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} \left[\frac{1}{(E_i - E_j)(E_i - E_k)} - \frac{1}{(E_i - E_j)(E_j - E_k)} \right] \times$$

$$\begin{aligned}
& \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
& - \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq j \\ k \neq i}} \frac{1}{(E_j - E_k)(E_i - E_k)} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \\
& \quad \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \\
& = \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} \frac{1}{(E_i - E_j)(E_j - E_k)} \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \\
& \quad \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

Ainsi nous obtenons :

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} E_i &= 6 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | k \rangle \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)(E_i - E_k)} \\
&- 6 \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle \otimes \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} \\
&+ 3 \sum_{j \neq i} \left[\frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
&+ \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

On peut calculer $\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes n} (E_i), \dots, \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes n} (E_i)$

Il suffit d'écrire : $\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes n} (E_i) = \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes [\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes n-1} (E_i)]$

Relation 8 : Calcul de $(\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) (|i\rangle)$

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) |i\rangle &= \vec{\nabla}_{\lambda} \otimes (\vec{\nabla}_{\lambda} |i\rangle) \\
&= \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} |k\rangle \left[\frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_j - E_k} \otimes \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + |j\rangle \left[\frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle}{E_j - E_k} \otimes \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
& + \sum_{j \neq i} |j\rangle \frac{\langle j | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \\
& + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} |j\rangle \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle}{E_j - E_k} \otimes \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{E_i - E_k} \\
& - \sum_{j \neq i} |j\rangle \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (E_i - E_j)
\end{aligned}$$

Après avoir appliqué des remarques semblables à celles qui ont conduit à la relation (7) nous obtenons finalement :

$$\begin{aligned}
(\vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow}) | i \rangle &= \sum_{j \neq i} |j\rangle \left[2 \sum_{k \neq i} \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)(E_i - E_k)} \right. \\
&\quad - 2 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} \\
&\quad \left. + \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow \otimes 2} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \right] \\
&\quad - |i\rangle \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle}{(E_i - E_k)^2} \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

Calculons le produit scalaire. Pour $\ell \neq i$:

$$\begin{aligned}
\langle \ell | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow \otimes 2} (H) | i \rangle &= 2 \sum_{k \neq i} \frac{\langle \ell | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle}{E_i - E_{\ell}} \otimes \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{E_i - E_k} \\
&\quad - 2 \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | k \rangle \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\rightarrow} (H) | i \rangle}{(E_i - E_{\ell})^2}
\end{aligned}$$

$$+ \frac{\langle \ell | (\vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot}) (H) | i \rangle}{E_i - E_{\cdot}}$$

Pour $\ell = i$:

$$\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot \otimes 2} (H) | i \rangle = - \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{(E_i - E_k)^2}$$

Calcul de $\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot \otimes 3} (H) | i \rangle$. On obtient comme précédemment :

Pour $j \neq i$

$$\begin{aligned} \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot \otimes 3} (H) | i \rangle &= 6 \sum_{j \neq i} \ell \sum_{\ell \neq i} \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle}{E_i - E_j} \otimes \\ &\quad \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | \ell \rangle}{E_i - E_k} \otimes \frac{\langle \ell | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{E_i - E_{\cdot}} \\ &= 6 \sum_{k \neq i} \left[\frac{1}{(E_i - E_j)^2 (E_i - E_k)} + \frac{1}{(E_i - E_j) (E_i - E_k)^2} \right] \\ &\quad \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \\ &= 6 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} \otimes \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{E_i - E_k} \\ &= 3 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \otimes \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{(E_i - E_k)^2} \\ &\quad + 6 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \otimes \langle i | (H) | i \rangle \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^3} \\ &\quad + 3 \sum \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot \otimes 2} (H) | i \rangle + \langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot \otimes 2} (H) | k \rangle}{(E_i - E_j) (E_i - E_k)} \\ &\quad \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\cdot} (H) | i \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - 3 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle \otimes \langle i | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) \cdot (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} \\
& - 3 \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} \cdot (H) | i \rangle \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle}{(E_i - E_j)^2} + \frac{\langle j | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} \cdot (H) | i \rangle}{E_i - E_j}
\end{aligned}$$

et pour $j = i$

$$\begin{aligned}
\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} \cdot (H) | i \rangle &= - 2 \sum_{k \neq i} \sum_{m \neq i} \left[\frac{2}{(E_i - E_k)^2 (E_i - E_m)} + \frac{1}{(E_i - E_m)^2 (E_i - E_k)} \right] \\
&\quad \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | m \rangle \otimes \langle m | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle \\
&+ 6 \langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle \otimes \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle}{(E_i - E_k)^2} \\
&- 2 \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} \cdot (H) | i \rangle}{(E_i - E_k)^2} \\
&- \sum_{k \neq i} \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} \cdot (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\lambda} \cdot (H) | i \rangle}{(E_i - E_k)^2}
\end{aligned}$$

B - DEVELOPPEMENT DE LA THEORIE

I - OPERATEURS DE PERTURBATION

Explicitons la forme des hamiltoniens perturbateurs $H^{(1)}, H^{(2)}, H^{(3)}$, afin de pouvoir envisager plusieurs perturbations simultanées. Nous écrirons de manière conventionnelle :

$$H^{(1)} = \sum_{\mu=1}^p \lambda^{\mu} H_{\mu}^{(1)} = (\vec{\lambda}, \vec{H}^{(1)}), \quad (11-IV)$$

$$H^{(2)} = \sum_{\mu, \nu=1}^p \lambda^{\mu} \lambda^{\nu} H_{\mu\nu}^{(2)} = (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{H}^{(2)}), \quad (24-IV)$$

etc..

Le dernier membre de (1-IV) représente le produit scalaire de 2 vecteurs appartenant à un espace à p dimensions orthonormé, somme directe de p espaces

unidimensionnels relatifs aux divers opérateurs $H_{\mu}^{(1)}$; le 2^{ème} membre représente le produit doublement contracté du tenseur $H^{(2)}$ par le produit tensoriel $\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}$. Ce dernier tenseur est symétrique. La généralisation pour $H^{(3)}$, $H^{(4)}$ est évidente.

Les définitions précédentes sont destinées à tenir compte de la présence éventuelle de deux ou plusieurs opérateurs de perturbation scalaires, vectoriels ou tensoriels, réels ou complexes. Les λ_{μ} doivent être considérés comme des paramètres de perturbations indépendants les uns des autres. Il convient de remarquer que certains $H_{\mu\nu}^{(2)}$ peuvent être nuls sans que les λ correspondants le soient. Par exemple, pour le champ électrique, nous prendrons :

$$\begin{aligned} \lambda^1 &= \mathcal{E}_x & \lambda^2 &= \mathcal{E}_y & \lambda^3 &= \mathcal{E}_z & \vec{\lambda} &= \vec{\mathcal{E}} \\ H_1^{(1)} &= -ex & H_2^{(1)} &= -ey & H_3^{(1)} &= -ez & \vec{H}^{(1)} &= -\vec{er} \\ H_{\mu\nu}^{(2)} &= 0 & & & & & \mathbf{V}_{\mu} \text{ et } \nu \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi : } H = H^{(0)} + (\vec{\lambda}, \vec{H}^{(1)} + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{H}^{(2)}) + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{H}^{(3)})) \quad (26)$$

Ici $\vec{H}^{(2)}$, $\vec{H}^{(3)}$ seront supposés complètement symétriques ce qui est réalisé dans beaucoup de cas physiques. D'autre part $\vec{H}^{(2)}$ n'intervient dans l'expression de l'énergie que par son produit doublement contracté avec le tenseur symétrique $\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}$; on peut se borner à le considérer comme un tenseur symétrique. En outre, on ne diminue pratiquement pas la généralité en prenant les $H_{\mu\nu}^{(2)}$ réels.

$$\text{Et alors : } E_i = E_i^{(0)} + \frac{1}{1!} (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i^{(0)}) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i^{(0)}) + \dots$$

$$\text{ou bien : } E_i = E_i^{(0)} + \frac{1}{1!} (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i^{(0)}) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) E_i^{(0)}) + \dots$$

mais, d'après la relation (1), on a :

$$\begin{aligned} (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i^{(0)}) &= (\vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^{(0)}) | i, 0 \rangle) \\ &= (\vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \end{aligned}$$

et d'après la relation (6),

$$\begin{aligned} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) (E_i^{(0)})) &= 2 \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^{(0)}) | j, 0 \rangle \\ &\quad \otimes \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^{(0)}) | i, 0 \rangle) \\ &\quad + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^{(0)}) | i, 0 \rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{i \neq j} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | j, 0 \rangle \\
& \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(2)} | i, 0 \rangle)
\end{aligned}$$

D'après la relation (7) et les remarques précédentes, on a alors :

$$\begin{aligned}
(\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (E_i^{(0)})) &= 6 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} \\
& (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | k, 0 \rangle \\
& \otimes \langle k, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& - 6 \sum_{j \neq i} \frac{1}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})^2} (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle \\
& \otimes \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& + 3 \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | j, 0 \rangle \\
& \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(2)} | i, 0 \rangle + \langle i, 0 | \vec{H}^{(2)} | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& + (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(3)} | i, 0 \rangle)
\end{aligned}$$

2 - PERTURBATION SUR LES FONCTIONS PROPRES

Exprimons la fonction propre du problème en fonction des $|j, 0\rangle$, fonctions non perturbées :

$$\begin{aligned}
|i, \vec{\lambda}\rangle &= |i, 0\rangle + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) |i, 0\rangle + \frac{1}{2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2}) |i, 0\rangle + \dots \\
&= |i, 0\rangle + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} |i, 0\rangle) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} |i, 0\rangle) + \dots \\
&= |i, 0\rangle + \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} (\vec{\lambda}, \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) |j, 0\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j \neq i} \left[2 \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | k, 0 \rangle \right. \\
& \quad \left. \otimes \langle k, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle \right. \\
& \quad \left. \frac{-2}{(E_i^0 - E_j^0)^2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle \otimes \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle j, 0 | \vec{H}^{(2)} | i, 0 \rangle) \right] | j, 0 \rangle \\
& - \frac{1}{2} | i, 0 \rangle \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_k^0)^2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | k, 0 \rangle \otimes \langle k, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& + \frac{1}{3!} (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \dots) +
\end{aligned}$$

Propriétés :

a) Calcul de $\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j \rangle$

et de $\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)] | j \rangle$ pour $j \neq i$ et $j = i$.

Faisons agir $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2}$ sur l'équation $[f(H), H] = 0$ (3-IV)

$$\begin{aligned}
& (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) [f(H)] + 2 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) + f(H) \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] \\
& = [\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H)] f(H) + 2 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] + H \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)]
\end{aligned}$$

b) Calculer $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H), H]$ revient à faire agir $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes$ sur les membres de l'équation ci-dessus. On obtient :

$$\begin{aligned}
& \{ \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)] \} H + 3 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) + 3 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) + f(H) \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H) = \\
& [\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H)] f(H) + 3 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] + 3 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] + H \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)]
\end{aligned}$$

Multipliant à gauche et à droite respectivement par $\langle i, \vec{\lambda} |$ et $| j, \vec{\lambda} \rangle$, on obtient :

$$\begin{aligned}
& E_j \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle + 2 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& + f(E_i) \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle = f(E_j) \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& + E_i \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& E_j \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle + 3 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& + 3 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle + f(E_i) \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& = f(E_j) \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle + 3 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle \\
& + 3 \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle + E_i \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle
\end{aligned}$$

c) A partir de l'équation (3-IV), en se servant de l'opérateur $\Sigma |k, \vec{\lambda}\rangle \langle k, \vec{\lambda}|$ et de la relation (I), on obtient :

$$\begin{aligned}
\langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} f(H) | j, \vec{\lambda} \rangle &= \sum_k \frac{2}{E_i - E_j} \left[\frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} - \frac{f(E_k) - f(E_j)}{E_k - E_j} \right] \\
&\times \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | k, \vec{\lambda} \rangle \otimes \langle k, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle + \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} \langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | j, \vec{\lambda} \rangle
\end{aligned}$$

d) De même, l'expression $\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)] | j \rangle$ peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
\langle i, \vec{\lambda} | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} [f(H)] | j, \vec{\lambda} \rangle &= 6 \sum_k \sum_l \left\{ \frac{1}{E_i - E_l} \left[\frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} - \frac{f(E_k) - f(E_l)}{E_k - E_l} \right] \right. \\
&- \left. \frac{1}{E_k - E_l} \left[\frac{f(E_k) - f(E_l)}{E_k - E_l} - \frac{f(E_l) - f(E_j)}{E_l - E_j} \right] \right\} \\
&\times \frac{\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | l \rangle \otimes \langle l | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle}{E_i - E_j} \\
&+ 3 \sum \frac{1}{E_i - E_j} \left[\frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} - \frac{f(E_k) - f(E_j)}{E_k - E_j} \right] \left[\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | k \rangle \right. \\
&\otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | j \rangle + \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H) | k \rangle \otimes \langle k | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle \Big] \\
&+ \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} (H) | i \rangle
\end{aligned}$$

Quand $i = j$, on peut utiliser la remarque d'Aizu (21), et on obtient :

$$\begin{aligned}
 \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} [f(H)] \right| i \right\rangle &= 2 \sum \left[\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} \right] \\
 &\times \frac{\left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| k \right\rangle}{E_i - E_k} \otimes \left\langle k \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| i \right\rangle \\
 &+ \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} (H) \right| i \right\rangle \\
 \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} [f(H)] \right| i \right\rangle &= 6 \sum \frac{1}{E_i - E_k} \left[\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} \right] \\
 &\times \frac{1}{E_i - E_l} \left[\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{f(E_i) - f(E_l)}{E_i - E_l} \right] \\
 &\times \frac{\left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| k \right\rangle \otimes \left\langle k \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| l \right\rangle \otimes \left\langle l \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| i \right\rangle}{E_k - E_l} \\
 &+ 3 \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_i - E_k} \left[\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{f(E_i) - f(E_k)}{E_i - E_k} \right] \\
 &\times \left[\left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| k \right\rangle \otimes \left\langle k \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} (H) \right| i \right\rangle \right. \\
 &\left. + \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} (H) \right| k \right\rangle \otimes \left\langle k \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| i \right\rangle \right] \\
 &+ \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} (H) \right| i \right\rangle
 \end{aligned}$$

Remarque : On peut aussi obtenir les formules précédentes en faisant agir $\vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes}$ sur $\left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} [f(H)] \right| j \right\rangle$.

La forme est cependant différente de la précédente :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes} \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} [f(H)] \right| j \right\rangle &= \vec{\nabla}_{\lambda} \left(\left\langle i \right| \right) \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} [f(H)] \left| j \right\rangle \\
 &+ \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} [f(H)] \right| j \right\rangle + \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} [f(H)] \otimes \vec{\nabla}_{\lambda} (\left| j \right\rangle \right) \right\rangle \\
 &- \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes} \left[\frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j} \left\langle i \left| \vec{\nabla}_{\lambda} (H) \right| j \right\rangle \right]
 \end{aligned}$$

D'après la relation (2) :

$$\begin{aligned}
 \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | j \rangle &= \left[\frac{\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(E_i) - \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(E_j)}{E_i - E_j} - \frac{\dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_i - \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} E_j}{(E_i - E_j)^2} \right] \\
 &\otimes \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle \\
 &= \frac{1}{E_i - E_j} \left[\left(\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{1}{E_i - E_j} \right) \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{\partial f(E_j)}{\partial E_j} - \frac{1}{E_i - E_j} \right) \langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle \right] \otimes \langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle \\
 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | j \rangle}{E_i - E_j} \\
 &\quad + \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j \rangle \\
 &\quad + \sum_{k \neq j} \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | k \rangle \otimes \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle}{E_j - E_k}
 \end{aligned}$$

On en tire :

$$\begin{aligned}
 \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | j \rangle &= \frac{1}{E_i - E_j} \left[\left(\frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} - \frac{1}{E_i - E_j} \right) \otimes \langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle \right. \\
 &\quad \left. - \left(\frac{\partial f(E_j)}{\partial E_j} - \frac{1}{E_i - E_j} \right) \otimes \langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle \right] \otimes \langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle \\
 &= \sum_{j \neq i} \frac{\langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle}{E_i - E_j} \otimes \langle j | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | j \rangle \\
 &\quad + \sum_{k \neq j} \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H)] | k \rangle \otimes \frac{\langle k | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | j \rangle}{E_j - E_k}
 \end{aligned}$$

Si $j = i$, par la même méthode, en partant de

$$\langle i | \dot{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(H) | i \rangle = \frac{\partial f(E_i)}{\partial E_i} \langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H) | i \rangle$$

on trouve une autre écriture de $\langle i | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} [f(H)] | i \rangle$

Pour obtenir la formule $\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 3} [f(H)] | j \rangle$, on fait agir $\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes$ sur $\langle i | \vec{\nabla}_{\lambda}^{\otimes 2} [f(H)] | j \rangle$ mais pour cette dernière formule, on peut prendre l'une ou l'autre des deux expressions calculées précédemment. Les expressions obtenues sont totalement différentes des précédentes, certaines sont d'un calcul plus rapide et suivant les cas on cherchera à appliquer celle qui convient le mieux au problème.

f) Calcul de $\langle i, o | f(H) | j, o \rangle$

Appliquons le développement de Taylor à $f(H)$

$$\begin{aligned} \langle i, o | f(H) | j, o \rangle &= \langle i, o | f(H^0) | j, o \rangle \\ &+ \frac{1}{1!} (\vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{\nabla}_{\lambda} f(H^0) | j, o \rangle) \\ &+ \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | (\vec{\nabla}_{\lambda} \otimes \vec{\nabla}_{\lambda}) [f(H^0)] | j, o \rangle) \\ &+ \frac{1}{3!} (\dots \end{aligned}$$

En tenant compte des propriétés :

$$\begin{aligned} \langle i, o | f(H) | j, o \rangle &= \frac{f(E_i^0) - f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | j, o \rangle) \\ &+ \sum_k \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} \left[\frac{f(E_i^0) - f(E_k^0)}{E_i^0 - E_k^0} - \frac{f(E_k^0) - f(E_j^0)}{E_k^0 - E_j^0} \right] \\ &(\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | k, o \rangle \otimes \langle k, o | \vec{H}^{(1)} | j, o \rangle) \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{f(E_i^0) - f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0} \langle i, o | (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{H}^{(2)}) | j, o \rangle + \dots \end{aligned}$$

Dans le cas où $j = i$:

$$\begin{aligned} \langle i, o | f(H) | i, o \rangle &= f(E_i^0) + \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\ &+ \sum \left[\frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} - \frac{f(E_i^0) - f(E_k^0)}{E_i^0 - E_k^0} \right] \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \\ &\langle i, o | \vec{H}^{(1)} | k, o \rangle \otimes \langle k, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2!} \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{H}^{(2)} | i, 0 \rangle + \dots$$

Plus généralement :

$$\begin{aligned} \langle i, \vec{\lambda} | f(H) | i, \vec{\lambda} \rangle &= [\langle i, 0 | + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \langle i, 0 |) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} \langle i, 0 |) \\ &\quad [f(H^0) + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(H^0)) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} f(H^0))] \\ &\quad [| i, 0 \rangle + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} | i, 0 \rangle) + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} | i, 0 \rangle)] \\ &= \langle i, 0 | f(H^0) | i, 0 \rangle + \langle i, 0 | (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(H^0)) | i, 0 \rangle \\ &\quad + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \langle i, 0 |) f(H^0) | i, 0 \rangle + \langle i, 0 | f(H^0) (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} | i, 0 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{1!} \langle i, 0 | (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} f(H^0)) (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} | i, 0 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2!} \langle i, 0 | (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} f(H^0)) | i, 0 \rangle \\ &\quad + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \langle i, 0 |) (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} [f(H^0)]) | i, 0 \rangle \\ &\quad + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \langle i, 0 |) f(H^0) (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} | i, 0 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2!} (\langle i, 0 | f(H^0)) (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} | i, 0 \rangle) \\ &\quad + \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} \langle i, 0 |) f(H^0) | i, 0 \rangle + \dots \end{aligned}$$

Soit encore en utilisant les relations (1), (2), (3), (5), (8) et la remarque : $(u, v) (\vec{u}', \vec{v}') = (\vec{u} \otimes \vec{u}', \vec{v} \otimes \vec{v}')$

$$\begin{aligned} \langle i, \vec{\lambda} | f(H) | i, \vec{\lambda} \rangle &= f(E_i^0) + \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \frac{\langle j, 0 | i, 0 \rangle}{E_i^0 - E_j^0} f(E_i^0) (\vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle) ; \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \frac{f(E_i^0)}{E_i^0 - E_j^0} \langle i, 0 | j, 0 \rangle (\vec{\lambda}, \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j \neq i} \frac{f(E_i^0) - f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle \otimes \\
& \quad \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + \sum_{k \neq i} \left[\frac{\partial f(E_k^0)}{\partial E_k^0} - \frac{f(E_i^0) - f(E_i^0)}{E_i^0 - E_k^0} \right] (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | k, 0 \rangle \otimes \\
& \quad \langle k, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} \\
& + \frac{1}{2} \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + \sum_{j \neq i} \frac{f(E_i^0) - f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + \sum_{k \neq i} \sum_{j \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)} f(E_k^0) \langle j, 0 | k, 0 \rangle (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle \\
& \quad \otimes \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle i, 0 | j, 0 \rangle \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)(E_i^0 - E_k^0)} \\
& \quad (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | k, 0 \rangle \otimes \langle k, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& - f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle i, 0 | j, 0 \rangle \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)^2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle \\
& \quad \otimes \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + \frac{1}{2} f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle i, 0 | j, 0 \rangle \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& - \frac{1}{2} f(E_i^0) \langle i, 0 | i, 0 \rangle \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_k^0)^2} \\
& \quad (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | k, 0 \rangle \otimes \langle k, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle j, 0 | i, 0 \rangle \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)(E_j^0 - E_k^0)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle k, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, o \rangle \otimes \langle i, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | k, o \rangle \\
& - f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle j, o | i, o \rangle \frac{1}{(E_i^0 - E_j^0)^2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle j, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, o \rangle \\
& \quad \otimes \langle i, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, o \rangle) \\
& + \frac{1}{2} f(E_i^0) \sum_{j \neq i} \langle j, o | i, o \rangle \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} (H^0) | i, o \rangle \\
& - \frac{1}{2} f(E_i^0) \langle i, o | i, o \rangle \sum_{k \neq i} \frac{1}{(E_i^0 - E_k^0)^2} \\
& (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle k, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, o \rangle \otimes \langle i, o | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | k, o \rangle)
\end{aligned}$$

En posant : $\langle i, o | j, o \rangle = \delta_{i,j}$ on trouve :

$$\begin{aligned}
\langle i, \vec{\lambda} | f(H) | i, \vec{\lambda} \rangle &= f(E_i^0) + \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\
&+ \sum_{j \neq i} \frac{f(E_i^0) - f(E_j^0)}{E_i^0 - E_j^0} \\
&(\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | j, o \rangle \otimes \langle j, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\
&+ \sum_{k \neq i} \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} \left[\frac{\partial f(E_j^0)}{\partial E_j^0} - \frac{f(E_i^0) - f(E_k^0)}{E_i^0 - E_k^0} \right] \\
&(\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | j, o \rangle \otimes \langle j, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\partial f(E_i^0)}{\partial E_i^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{H}^{(2)} | i, o \rangle)
\end{aligned}$$

Si $f(H) = H$, alors nous avons :

$$\begin{aligned}
E_i &= E_i^0 + (\vec{\lambda}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\
&+ \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{H}^{(1)} | j, o \rangle \otimes \langle j, o | \vec{H}^{(1)} | i, o \rangle) \\
&+ \frac{1}{2} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, o | \vec{H}^{(2)} | i, o \rangle) + \dots
\end{aligned}$$

Mais E_i peut s'écrire suivant Tillien (26) :

$$E_i = E_i^{(0)} + (\vec{\lambda}, \vec{E}_i^{(1)}) + (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{E}_i^{(2)}) + \dots$$

En identifiant, on obtient :

$$\vec{E}_i^{(1)} = \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_i^{(2)} = & \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \langle i, 0 | \vec{H}^{(1)} | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{H}^{(1)} | i, 0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \langle i, 0 | \vec{H}^{(2)} | i, 0 \rangle \end{aligned}$$

C - DISCUSSION

I - COMPARAISON AVEC LA METHODE DE PERTURBATION VARIATION (V.P.)

Tillien donne le développement des fonctions propres de l'hamiltonien $H(\vec{\lambda})$ sous la forme :

$$|i, \vec{\lambda}\rangle = |i, 0\rangle + (\vec{\lambda}, |\vec{i}, 1\rangle) + (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, |\vec{i}, 2\rangle) + \dots$$

avec comme fonction du premier ordre $|\vec{i}, 1\rangle = (\vec{\lambda}, |\vec{i}, 1\rangle)$

du deuxième ordre $|\vec{i}, 2\rangle = (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, |\vec{i}, 2\rangle)$

etc...

Par identification avec la formule (Chapitre IV - B - 2) on a :

$$|\vec{i}, 1\rangle = + \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} |i, 0\rangle$$

$$|\vec{i}, 2\rangle = \frac{1}{2} (\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) |i, 0\rangle$$

Ainsi :

$$|\vec{i}, 1\rangle = (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} |i, 0\rangle)$$

et $|\vec{i}, 2\rangle = \frac{1}{2!} (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} |i, 0\rangle)$

L'énergie au premier ordre de la méthode P.D. est identique à celle de la méthode V.P. et de la théorie de Schrödinger.

L'énergie au second ordre donnée par la méthode V.P. peut s'écrire sous une autre forme :

$$\begin{aligned}
E_i^{(2)} &= (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{E}_i^{(2)}) \\
&= (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle \vec{i}, 1 | \otimes (H^0 - E_i^0) | \vec{i}, 1 \rangle \\
&+ (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle \vec{i}, 1 | \otimes H^{(1)} | i, 0 \rangle + \langle i, 0 | H^{(1)} \otimes | \vec{i}, 1 \rangle) \\
&+ (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | H^{(2)} | i, 0 \rangle)
\end{aligned}$$

A l'aide des formules ci-dessus et des relations (5) et (8), on peut écrire :

$$\begin{aligned}
E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{1}{E_i^0 - E_j^0} [& (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle) \\
& + (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | H^{(1)} | i, 0 \rangle) \\
& + (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | H^{(1)} | j, 0 \rangle \otimes \langle j, 0 | \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0) | i, 0 \rangle)] \\
& + (\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \langle i, 0 | H^{(2)} | i, 0 \rangle)
\end{aligned}$$

Naturellement $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} (H^0)$ représente l'action de $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}$ sur l'hamiltonien donné par la formule du chapitre (IV-B-1).

Remarquons que l'énergie perturbée au 2^{ème} ordre ne dépend que des fonctions $|j, 0\rangle$.

Calcul de l'énergie au 3^{ème} ordre :

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} = & \left((\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle \vec{i}, 1 | \otimes (H^0 - E_i^0) \otimes | \vec{i}, 2 \rangle \right. \\
& + \langle \vec{i}, 2 | \otimes (H^0 - E_i^0) | \vec{i}, 1 \rangle \\
& + \langle i, 0 | (H^{(1)} - E_i^{(1)}) \otimes | \vec{i}, 2 \rangle \\
& + \langle \vec{i}, 2 | \otimes (H^{(1)} - E_i^{(1)}) | i, 0 \rangle \\
& + \langle \vec{i}, 1 | \otimes (H^{(1)} - E_i^{(1)}) \otimes | \vec{i}, 1 \rangle \\
& + \langle i, 0 | (H^{(2)} - E_i^{(2)}) \otimes | \vec{i}, 1 \rangle \\
& \left. + \langle i, 1 | \otimes (H^{(2)} - E_i^{(2)}) | i, 0 \rangle \right) + (\vec{\lambda}^{\otimes 3}, \langle i, 0 | H^{(3)} | i, 0 \rangle)
\end{aligned}$$

A l'aide des relations (5) et (8) et par action de $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes$ sur la relation (8), on obtient l'expression de $E_i^{(3)}$ sous la forme donnée pour $E_i^{(2)}$.

Dans les problèmes moléculaires on pose fréquemment :

$$|i, 1\rangle = f(x) |i, 0\rangle$$

Ce qui entraîne pour les formules ci-dessus de nouvelles expressions que nous ne donnerons pas ici.

Remarque : Les méthodes ci-dessus ont été présentées dans le cas où les paramètres de perturbation n'étaient pas inclus dans le ou les potentiels perturbateurs. Mais, par exemple, un potentiel à symétrie sphérique peut subir une perturbation qui soit liée aux angles θ , ψ ou rayon vecteur r .

L'hamiltonien perturbé $H(\vec{\lambda})$ s'écrit :

$$H(\vec{\lambda}) = H(\vec{c}) + (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}(\vec{\lambda})) + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{\nabla}(\vec{\lambda}))$$

On se ramène aux problèmes déjà traités en développant en série de $\vec{\lambda}$ les potentiels $\vec{V}(\vec{\lambda})$, $\vec{\nabla}(\vec{\lambda})$ etc.. et en regroupant les termes de même ordre en $\vec{\lambda}$.

Remarquons que les relations

$$\begin{aligned} (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) (\vec{\lambda}, \vec{\lambda}) &= (\vec{\lambda}, \vec{V}) + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{V}) \\ (\vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}) (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{V}) &= 2 (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{V}) + (\vec{\lambda} \otimes \vec{\lambda}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes \vec{V}) \end{aligned}$$

permettent d'écrire sous une autre forme le développement de $H(\vec{\lambda})$.

2 - REMARQUES FINALES

Dans ce qui précède, nous avons généralisé la méthode D.P. en prenant p paramètres de perturbation, indépendants les uns des autres. Nous avons en même temps généralisé dans sa présentation et dans ses résultats, la méthode de perturbation double proposée par Dalgarno et Lewis (1955) puis reprise et transformée elle-même par Dalgarno et Stewart (1958). Dalgarno (1960), Schwartz (1959), Karplus et Kolker (1963) (27). Deux paramètres ont été pris par ces auteurs et la perturbation n'existait qu'au premier ordre. Leurs méthodes de résolution étaient différentes de celles qui sont proposées ici. Ils envisageaient des méthodes de résolution rappelant celles de Schrödinger ; on ne faisait agir les perturbations que l'une après l'autre.

Les formules obtenues ressemblent à celles des théories de perturbation habituelles ; mais les méthodes employées ne sont pas les mêmes. Dans la méthode standard, l'expression des $|i\rangle$ va de pair avec celle des E_i . Par conséquent, si l'une des expressions est suspendue à un certain ordre, il est impossible de pousser plus loin l'autre expression. Dans la méthode présentée ici (21), les 2 expressions sont construites tout à fait séparément et obtenues par l'action répétée de l'opérateur $\vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \otimes$.

L'association des méthodes D.P.G. et V.P. conduit à des expressions de l'énergie dépendant uniquement des fonctions non perturbées.

Le calcul de l'énergie :

$$E_i = \frac{\langle C \dot{\Lambda}_i \Gamma_{H,1} T_i \rangle}{\langle C \dot{\Lambda}_i T_i \rangle}$$

par perturbation, tel qu'il est fait au paragraphe (III-C) peut être généralisé par la méthode D.P.G. et l'association D.P.G. V.P. Les hamiltoniens partiels $h_{\alpha\beta}$ et l'hamiltonien H sont pris sous la forme donnée au paragraphe IV-B-1, et les fonctions d'onde partielles sous la forme (IV-B-2).

CONCLUSION

Du fait des calculs longs et compliqués auxquels elle conduit, la théorie de la mésomérie a été peu approfondie et est relativement peu utilisée (28). Elle ne manque pourtant pas d'intérêt dans certains types de problèmes, par exemple dans l'étude des systèmes possédant des électrons π , tels que les molécules aromatiques non substituées, ou avec quelques substituants. Dans chaque cas, l'intérêt de la théorie est lié à la possibilité d'employer un nombre minimum d'arrangements électroniques et de négliger un grand nombre d'intégrales moléculaires.

La méthode faisant appel à divers graphes que nous avons développée permet, même lorsqu'on a beaucoup de formes mésomères, de calculer rapidement les produits scalaires de fonction d'espace et de fonctions de spin que l'on a à effectuer. La classification des produits scalaires de spin suivant un tableau triangulaire facilite en particulier la recherche de ceux-ci. Lorsque les orbitales n'y sont pas orthogonales, les ordres de grandeur des intégrales d'espace associées apparaissent sur les graphes et leurs supports. Nous avons traité jusqu'au bout quelques exemples. Une extension de ces diagrammes est possible aux calculs de densités électroniques.

Nous avons généralisé ces emplois de graphes. Ceux-ci qui s'étaient avérés très utiles dans la recherche et la classification de produits scalaires, sont traités ensuite de manière telle qu'ils relient les unes aux autres les fonctions d'un tableau ou les fonctions d'un tableau avec celles d'un autre tableau. La nature "d'opérateur" du générateur permet des transformations multiples dans un tableau ou entre tableaux.

Un système quantique complexe a une fonction globale qui est construite à partir de fonctions partielles. Nous avons mis ces fonctions partielles dans un tableau sur lequel agissent des générateurs. Le remplacement d'une fonction par une autre dans le tableau change la nature du système. On obtient ainsi un potentiel d'information très important. Il en est de même du changement du générateur. On peut décrire des états absolument instables ou très complexes. L'intérêt de ce formalisme apparaît dans l'étude de tels états, pour lesquels la fonction globale ne pourra être obtenue qu'à partir d'un arrangement des fonctions partielles d'un tableau ; cet arrangement n'aurait pu apparaître dans le formalisme habituel. Donc à l'écriture habituelle faisant intervenir des combinaisons linéaires de fonctions d'onde partielles ou des produits directs de telles fonctions, on substitue une disposition de ces fonctions ou du produit direct de ces fonctions dans un tableau. Celui-ci, ainsi que les générateurs, apparaissent comme un intermédiaire indispensable dans la résolution des problèmes (par exemple calcul de l'énergie).

Le problème physique de la recherche des résolutions de l'équation aux valeurs propres réside maintenant dans la détermination de la forme récurrente contenue dans la P.F.O.T. du générateur. Les tableaux sont pris triangulaires. Ce

choix a été suggéré par les premiers exemples traités (mésomérie, cinétique de polymérisation) dans lesquels la forme triangulaire était plus évidente. Il est d'ailleurs facile de passer d'une autre forme à celle-ci.

Sur ce formalisme sont développées des méthodes de perturbation (R.D.) et de perturbation-variation (P.D.G.-V.P.). Elles permettent d'agir sur une ou plusieurs fonctions du tableau et ainsi d'étudier les états précédemment signalés. Elles sont très intéressantes du fait qu'elles généralisent les méthodes appliquées en chimie théorique et s'étendent aussi à d'autres domaines de physique quantique. Les paramètres de perturbation sont vectoriels et peuvent même être de caractère tensoriel ; leur nombre n'est pas limité à deux comme dans les méthodes de Dalgarno et de ses successeurs.

Le calcul de l'énergie à un certain ordre est indépendant de celui des fonctions, ce qui est un avantage sur la méthode de Schrödinger. La résolution des problèmes de valeurs propres est rigoureuse et unique, alors que les méthodes proposées par les auteurs cités dans les références (27) conduisent à des résolutions approchées et différentes.

La méthode P.D.G. - V.P. complète la méthode V.P. dans le cas où les paramètres de perturbation sont implicitement contenus dans les potentiels, par exemple pour le potentiel à symétrie sphérique considéré par Hirschfelder (29).

Ces méthodes pourront apporter dans l'avenir des éclaircissements intéressants.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **C. BERGE** . Théorie des graphes et ses applications - Ed. Dunod, Paris, 1963.
- (2) **J.-C. SLATER** Phys. Rev., t. 35, 1930, p. 210 - t. 38, 1931, p. 1109.
- (3) **G. RÜMER** Göttingen Nachr., 1932, p. 377.
L. PAULING JI Chem. Physics, t. 1, 1933, p. 280.
H. EYRING & G.E. KIMBALL - JI Chem. Physics, t. 1, 1933, p. 239.
D.P. CRAIG Proc. Royal Soc. [A], t. 200, 1950, p. 272, 390 et 401.
M. SIMONETTA JI Chem. Phys., t. 49, 1952, p. 68.
A.C. HURLEY - J. LENNARD-JONES & J.A. POPLÉ - Proc. Royal Soc. [A], t. 220, 1953, p. 446.
R. Mc WEENEY - Proc. Royal Soc. [A], t. 223, 1954, p. 63 et 306.
P.O. LOWDIN JI Chem. Physics, t. 18, 1950, p. 365.
Advances in Physics, t. 5, 1956, p. 153.
Phys. Review, t. 97, 1955, p. 1509.
- (4) **I. SAMUEL** Cah. Phys., t. 11, 1957, p. 445-447 et t. 12n 1958, p. 478.
C.r. Ac. Sc., t. 247, 1958, p. 293.
- (5) **G.N. LEWIS** Valence and the structure of Atoms and molecules, p. 29 à 33 - New York
Chemical Catalog, Co. 1923.
L. PAULING The structure of the Chemical Bond (3ème Edit.), Ithaca ; Cornell University
Press, 1960.
Modern Structural Chemistry Science 123, 1956, p. 255.
G.W. WHELAND Resonance in Organic Chemistry - New-York - Wiley - 1945.
K.-S. PITZER - Quantum Chemistry - New-York - Printice Hall - 1953.
W. KAUZMANN - Quantum Chemistry - New-York - Academic Press - 1957.
- (6) **M. KOTANI, K. OHNO & K. KAYAMA**, Handbuch der Physik, Ed. Spinger, Berlin, 1961, t. 37/2,
Moleküle, p. 118 et suiv.
J. RAVATIN & G. MESNARD - Cah. Phys. t. 18, p. 38, 1964.
- (7) **A. MESSIAH** - Mécanique quantique, Tome I - Dunod - Paris, 1959.
- (8) **T. KAHAN** Théorie des groupes en physique classique et quantique, Ed. Dunod. Paris 1960,
t. 1 n° 2.
- (9) **P. DUBREIL & M.L. DUBREIL-JACOTIN** - Leçons d'algèbre moderne, Ed. Dunod, Paris, 1961.
- (10) **M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO, T. KIMURA** - Tables of Molecular Integrals - 2ème Ed.
Tokyo, Maruscu Co Ltd, 1963.
- (11) **V. PREUSS** Integraltafeln zur Quanten Chemie Springer Verlag - Berlin - Göttingen -
Heidelberg - 1961.
- (12) **J.C. SLATER** Phys. Rev. t. 36, p. 57, 1930.
- (13) **P. BALAYN** Thèse de Doctorat de spécialité (3ème Cycle) en physique (Physique du solide)
1965
J. RAVATIN & G. MESNARD - Cah. Phys. p. 292, 1964.
- (14) **M. HAMERMESH** - Group theory, Ed. Addison-Wesley, Reading, 1961, p. 182.
- (15) **TRUEDELL** Ann. of Math., (2), t. 46, 1945, p. 144.

- J. RAVATIN & G. MESNARD** - Comptes rendus, t. 255, 1962, p. 2098
 - Il Nuovo Cimento Série X, vol. 32, p. 1015, 1964.
 - Archives des Sciences de Genève - Vol. 18, fasc. 1, p. 25, 1965.
- FLORY** - J. Amer. Chem. Soc., 58, p. 1877, 1936.
- (16) **J.-C. BRADLEY** - Ann. Physics, t. 35, 1961, p. 410.
- (17) **B. JUDD** Operator Technics in atomic spectroscopy, Ed. Mc Grawhill, New-York, p. 119, 1963.
- (18) **E.M. CORSON** - Perturbation methods in the quantum mechanics of n electron systems -
 Ed. Blackie & Son L^{td}, London, p. 58, 1951.
- (19) **J.M. COOK** - Proc. Nat. Acad. Sc. Wash. 37, p. 417, 1951
 - Trans. Amer. Math. Soc. 74, p. 223, 1953.
E.R. PIKE Proc. Phys. Soc. vol. 81, p. 427, 1963.
- (20) **D. KASTLER** - Ann. Univ. Sarar. Ciencia Scientia, 5, p. 204, 1956.
 - Lectures on Field Theory and the Many-body Problem, 1961, Ed. E.R. Caianiello
 New York - Academic Press), p. 305.
 - Introduction à l'électrodynamique quantique, Ed. Dunod, Paris 1961.
- (21) **K. AIZU** J. of Math. Phys. Vol. 4 - n° 6, p. 762, 1963.
L. SALEM Phys. Rev. 125, p. 1788, 1962.
S.-T. EPSTEIN - Am. J. Phys. 22, p. 613, 1954.
- (22) **N. BOURBAKI** - VII, Livre 11 - Algèbre - Chapitre 3 - 1044. Algèbre multilinéaire.
- (23) **J.A. CRAWFORD** - Nuovo Cimento 10 - p. 698 (1958).
A. MECKLER Nuovo Cimento - Suppl. 12, p. 1 (1959).
M. ROSENBLUM - Duke Math. J. 23 - p. 263 (1956).
G. LUMER & M. ROSENBLUM - Proc. Am. Math. Soc. 10, p. 32 (1959).
J. SCHWINGER - Proc. Nat. Acad. Sci. 46, p. 257 - p. 570 (1960).
H. PRIMAS Helv. Acta - 34 - p. 331 (1961).
- (24) **B. ANWELL & PRIMAS** - Molecular Physics - t. 6, p. 225 (1963).
P.R. HOLMES - Finite dimensional vector spaces (Van Norstrand) 2ème édition (1958).
J. DIXMIER Algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien - Ed. Gauthier-Villars - Paris
 (1957).
- (25) **K.M. WATSON** - Phys. Rev. 89, p. 575 (1953).
- (26) **F. DUPONT-BOURDELET, J. TILLIEU, J. GUY** - J. de Phys. et le Radium t. 22, p. 9 (1961).
- (27) **A. DALGARNO** - Proc. Phys. Soc. (London) **75**, 439, (1960 a)
 - Proc. Phys. Soc. (London), **76**, 422, (1960 b)
 - Advan. Phys. 11 281, (1962).
 - Rev. Mod. Phys. **35**, 522, (1963).
A. DALGARNO & R.W. EWART - Proc. Phys. Soc. (London) **80**, 616, (1962).
A. DALGARNO & A.E. KINGSTON - Proc. Phys. Soc. (London) **80**, 616, (1962).
 - Proc. Roy. Soc. A **259**, 424 (1960).
A. DALGARNO & J.T. LEWIS - Proc. Roy. Soc. A **233**, 70 (1955).
 - Proc. Phys. Soc. (London) A **69**, 57, (1956).
A. DALGARNO & N. LYNN - Proc. Phys. Soc. (London) A **69**, 821 (1956).
 - Proc. Phys. Soc. (London) A **70**, 802, (1957 a)
A. DALGARNO & A.L. STEWART - Proc. Roy. Soc. A **238**, 269 (1956 a)
 et A **240**, 274 (1957)
 et A **247**, 245 (1958)
 et A **257**, 534, (1960 b)
 A **254**, 570, (1960 c)
 - Proc. Phys. Soc. (London) **77**, 467, (1961).
C. SCHWARTZ - Phys. Rev. **123**, 1700 (1961).
 et **126**, 1015, (1962).

P.O. LÖWDIN et ensemble d'auteurs - Adv. in Quantum Chemistry - Edit. P.O. Löwdin - Vol. 1
(1964) - Academic Press (New-York).

- (28) **J.C. SCHUG** - **T.H. BROWN** & **M. KARPLUS** - J. Chem. Phys. **35**, 1873 (1961). et **37**, 330 (1962).
T.H. BROWN - **M. KARPLUS** & **J.C. SCHUG** - J. Chem. Phys. **38**, 1749, (1963).
J.C. SCHUG - J. Chem. Phys. **39**, 2798 (1963) et **42**, 2547 (1965).
D.P. GRAIG - Proc. Roy. Soc. (London) **A 200**, 272, 290, n° 1, (1950).
S.L. ALTMANN - Proc. Roy. Soc. (London) **A 210**, 327, 343, (1951).
D. PETERS J. Am. Chem. Soc. **84**, 3812 (1962).
R. Mc WEENY - Proc. Roy. Soc. (London) **A.223**, 63, 306, (1954).
- (29) **J.O. HIRSCHFELDER** - J. Chem. Phys. **39**, 2009, (1963).
J.O. HIRSCHFELDER & **P.O. LÖWDIN** - Mol. Phys. **2**, 229, (1959).
J.O. HIRSCHFELDER - **C.F. CURTISS** & **R.B. BIRD** - "Molecular Theory of Gases and Liquids"
(1954) Wiley, New-York.
-

TABLE DES MATIERES

	PAGES
Introduction	1
 CHAPITRE I	
A - Généralités	3
1 - Introduction	3
2 - Fonctions d'espace et de spin	3
3 - Détermination des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie . .	4
 B - Graphes de spin	 5
1 - Construction du graphe	5
2 - Propriétés des graphes de spin	6
3 - Calcul du produit scalaire	8
4 - Exemple	9
5 - Recherche de permutations conduisant à la même valeur de $u_{kl}(P)$. .	11
 C - Graphes d'espace	 12
1 - Construction	12
2 - Emploi	12
 D - Applications	 15
1 - Problème de symétrie ; exemple de la pyrimidine	15
2 - Pyridine	19
3 - Triazine	19
 CHAPITRE II	
Formalisme partant sur des tableaux triangulaires d'éléments	21
A - Définitions générales et lois de composition	21
B - Exemples	22
C - Opérations sur tableaux	26
1 - Opérations simples	26
2 - Opérations entre tableaux de même ordre	27
3 - Les générateurs considérés comme opérateurs	27
4 - Transformations géométriques de produits spéciaux	28
5 - Exemples d'application de ce formalisme	30

D - Généralisation de notion de générateur	31
1 - Définitions et opérations simples entre générateurs	31
2 - Action d'un opérateur sur un générateur	34
3 - Produit de deux générateurs	35
CHAPITRE III	
Application du formalisme des générateurs et des tableaux	37
A - Sur les produits scalaires de fonctions de spin.	37
1 - Introduction	37
2 - Expression des graphes décomposables en fonction des graphes indécomposables	38
3 - Annexes	40
B - Systèmes quantiques de particules	44
1 - Introduction	44
2 - Postulats de base	45
3 - Calcul de l'énergie	47
C - Perturbations dans les systèmes à plusieurs particules	48
1 - Introduction	48
2 - Première méthode	49
3 - Deuxième méthode	52
D - Equation de Schrödinger et générateurs	54
CHAPITRE IV	
A - Généralisation de la méthode "Parameter differentiation"	57
B - Développement de la théorie	67
1 - Opérateurs de perturbation	67
2 - Perturbation sur les fonctions propres	69
C - Discussion	78
1 - Comparaisons avec la méthode de perturbation-variation	78
2 - Remarques finales	80
CONCLUSION	82
BIBLIOGRAPHIE	85

E R R A T A

- Page des remerciements ; ligne 9 du haut : au lieu de "je saurais trop", lire "je ne saurais trop".
- Page 4, ligne 18 du haut : au lieu de "et faisant" lire "en faisant".
 - Page 5, ligne 9 du haut : au lieu de "perturbation" lire "permutation".
 - Page 9, ligne 2 du bas : au lieu de "les zéros appliquant" lire "les zéros en appliquant".
 - Page 12, ligne 5 du haut : au lieu de "numérotées telles qu'à" lire "numérotées de telle façon qu'à".
 - Page 13, ligne 16 du haut : lire $\left\langle 3^4 \mid f(4) \mid 4^4 \right\rangle_e$
 - Page 27, ligne 5 du haut : lire $\tau = {}^t U$
 ligne 3 du haut : au lieu de "occupe" lire "occupent".
 ligne 6 du bas : au lieu de "définit" lire "définir".
 - Page 31, ligne 4 du bas : au lieu de "se servir" lire "de se servir".
 - Page 37, ligne 5 du bas : lire "par une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ ".
 - Page 38, formule (1-III) : $B_n^p \times B_n^{p'} = B_{n+n}^{p+p'}$
 - Page 47, ligne 8 du haut : au lieu de "unité" lire "unités".
 ligne 5 du bas : lire $[\vec{\Gamma}_{\nabla_1, 1}, \vec{\Gamma}_{\nabla_2, 1}]$
 - Page 48, ligne 3 du haut : au lieu de $\Gamma_{u,1} \tau$ lire $\Gamma_{H,1} \tau$
 - Page 51, ligne 6 du haut :
 au lieu de $\tau \frac{\partial |i, o, \alpha \beta\rangle}{\partial \lambda}$ lire $\tau \left(\frac{\partial |i, o, \alpha \beta\rangle}{\partial \lambda} \right)$
 - Page 52, la ligne 3 du bas doit être écrite :

$$\left[\Lambda_i(o) + \lambda \frac{\partial \Lambda_i(o)}{\partial \lambda} + \dots \right] (\Gamma_{H(o),1} + \lambda \Gamma_{v,o})$$
 - Page 54, la ligne 3 du haut doit être écrite

$$E_i = \frac{\left\langle C \dot{\Lambda}_i(\lambda) \Gamma_{H,1} \tau_i(\lambda) \right\rangle}{\left\langle C \dot{\Lambda}_i(\lambda) \tau_i(\lambda) \right\rangle}$$

- Page 55, ligne 16 du haut : lire "observable définie dans $\mathcal{H}_s$ ".
 - ligne 20 du haut : lire $i\hbar \frac{ds}{dt} = i\hbar \frac{\partial s}{\partial t} + [s, k]$
 - Page 57, ligne 11 du haut : lire " $\vec{\lambda}$ paramètre réel de composantes $\lambda^1, \lambda^2, \dots, \lambda^p$ ".
 - ligne 15 du haut : lire "à la valeur propre E_i ".
 - Page 59, ligne 5 du haut : le deuxième membre de l'équation s'écrit :

$$g_i(\vec{\lambda}) + i \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}} \theta_i(\vec{\lambda})$$
 - Page 63, ligne 1 du haut : lire $2 \sum_{j \neq i} \sum_{k=i}$ au lieu de $2 \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i}$
 - Page 66, ligne 6 du haut : lire $\left\langle j \left| \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 3} \left(\left| i \right\rangle \right) \right.\right\rangle$
 - ligne 7 du haut : lire $\frac{\left\langle l \left| \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}(H) \right| i \right\rangle}{E_i - E_l}$
 - Page 72, ligne 5 du haut : lire $6 \sum_{kl}$ au lieu de $6 \cdot \sum$
 - Page 75, lignes 3, 4, 5 du haut : ajouter $+ \dots$
 - ligne 12 du haut : le dernier terme entre parenthèses s'écrit :

$$\left(\vec{\lambda}^{\otimes 2}, \vec{\nabla}_{\vec{\lambda}}^{\otimes 2} \left| l, 0 \right\rangle \right)$$
 - Page 82, ligne 15 du bas, au lieu de "replacement" lire "remplacement".
 - ligne 14 du bas, au lieu de "su système" lire "du système".
 - Page 83, ligne 12 du haut : au lieu de "a un certain ordre" lire "à un certain ordre".
-

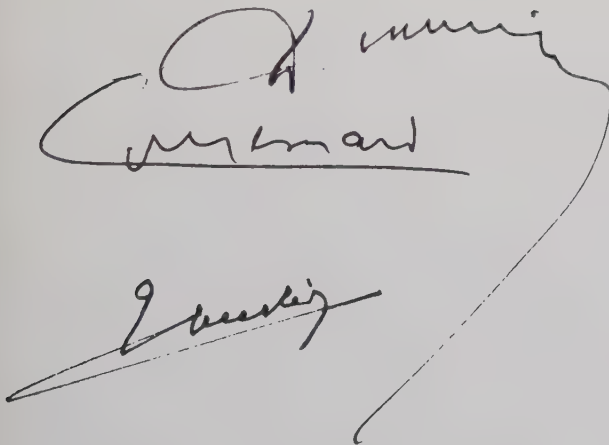
DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

*Symétries Unitaires et classifications des
particules élémentaires dans les interventions Fortes*

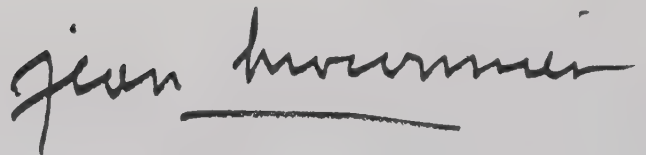
Vu :

Les Membres du Jury,



Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,



Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Juillet 1965

LE RECTEUR,

Président du Conseil de l'Université,

MM. MESNARD

Président

DEJARDIN

MERLIN

DEPOMMIER

Examineurs



P. LOUIS

